

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Luciana Guimarães

Especiação química de íons metálicos em solução
aquosa e as propriedades físico-químicas de
nanotubos de aluminosilicatos – Uma abordagem a
partir da DFT e do método aproximado DFTB.

Belo Horizonte
2009

Luciana Guimarães

Especiação química de íons metálicos em solução aquosa e as propriedades físico-químicas de nanotubos de aluminossilicatos – Uma abordagem a partir da DFT e do método aproximado DFTB.

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte
2009

Guimarães, Luciana

G963e Especificação química de íons metálicos em solução
2009 aquosa e as propriedades físico-químicas de nanotubos
de aluminossilicatos - uma abordagem a partir da DFT e
do método aproximado DFTB./ Luciana Guimarães. 2009.

xvii; 128 f. : il.

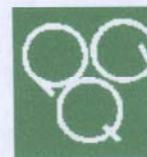
Orientador: Hélio Anderson Duarte
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1.Físico-química - Teses 2.Química inorgânica -
Teses 3.Nanotubos de imogolita - Teses 4.Hidrólise de
íons metálicos - Teses I.Duarte, Hélio Anderson,
orientador II.Título

CDU 043



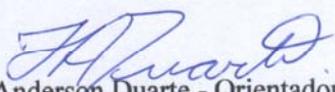
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

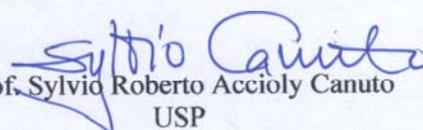


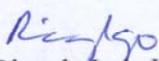
"Especiação Química de Íons Metálicos em Solução Aquosa e as Propriedades Físico-Químicas de Nanotubos de Aluminossilicatos - Uma Abordagem a partir da DFT e do Método Aproximado DFTB"

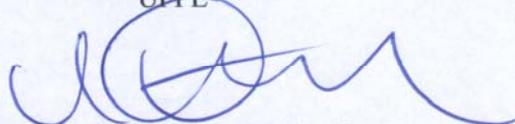
Luciana Guimarães

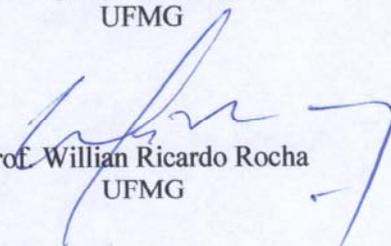
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Hélio Anderson Duarte - Orientador
UFMG


Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto
USP


Prof. Ricardo Luiz Longo
UEPE


Prof. Wagner Batista de Almeida
UFMG


Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2009.

À minha família e ao Clebio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todos os momentos vividos.

Ao Prof. Hélio Duarte, pela dedicação, competência, paciência e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Gotthard Seifert e Thomas Heine, da Technische Universität Dresden, pela orientação durante o estágio na Alemanha.

A todos os professores que auxiliaram direta ou indiretamente na minha formação.

Aos meus pais, Claudionor e Eunice, e aos meus irmãos, Mariana e André, pelo apoio e constante incentivo.

Ao Clebio, pelo amor, companheirismo, paciência e principalmente pelo apoio no ano em que vivemos separados pelo Atlântico.

A toda minha família, tios, avós, primos, pela constante torcida.

Aos colegas que ainda estão e que já passaram pelo GPQIT: Heitor, Guilherme Ferreira, Sirlaine, Antonio Noronha, Ivan, Guilherme Gomes, Thiago, Mateus, Guilherme Rodrigues, Cláudio, Isabella, Leonardo.

A todos os colegas e amigos do Grupo de Química Teórica da TU-Dresden, em especial: Andrey Enyashin, Agnieszka Kuc, Mathias Rapacioli, Marie Basire, Rafael Islas, Igor Popov, Regina Luschtinetz.

Aos colegas do LQC-MM e adjacências: Juliana, Fred, Cleber, Roberta, Júlio, Dalva, Mauro.

Aos demais colegas do Departamento de Química.

À Aga por toda amizade e companheirismo.

As amigas: Gabriela, Jaqueline, Sirlaine, Fabiana, Patrícia, que sempre me apoiaram e compreenderam os momentos de ausência.

Todos da Secretária de Pós-Graduação do DQ pela agilidade em todos os momentos nos quais requisitei algum tipo de auxílio.

À FAPEMIG pela concessão da bolsa de doutorado por 2 anos, e ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado por 1 ano.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche por 1 ano através do programa PROBAL.

SUMÁRIO

Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xii
Lista de Abreviações	xiii
Resumo.....	xiv
Abstract.....	xvi
<i>Capítulo 1</i> – Introdução.....	1
1.1- Referências Bibliográficas	6
<i>Capítulo 2</i> – Metodologia Teórica.....	8
2.1- Introdução.....	8
2.2- Teoria do Funcional de Densidade.....	9
2.2.1-Funcionais de Troca-Correlação.....	11
2.2.2- Funções de base.....	12
2.2.3- Geometria e Propriedades Termodinâmicas.....	13
2.2.4- Problemas na convergência SCF.....	13
2.3- DFTB	14
2.3.1 – Método DFTB padrão	15
2.3.2 – Correção de carga autoconsistente – SCC-DFTB	17
2.4- Efeito do Solvente.....	18
2.4.1- Modelo do Solvente Contínuo.....	19
2.4.2 - Modelo da supermolécula	24
2.4.3 – Cálculo da energia de solvatação de sistemas de camada aberta.....	25
2.5- Referências Bibliográficas	25
<i>Capítulo 3</i> - Estudo teórico da hidrólise dos íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II) em solução aquosa.....	28
3.1- Introdução.....	28
3.1.1 - Reações de hidrólise e estimativa teórica para as constantes de formação em solução aquosa.....	29
3.2- Abordagem Computacional.....	31
3.3- Resultados e Discussões.....	34
3.3.1- Análise estrutural e energética para o íon Fe(III).....	34

3.3.2- Reações de hidrólise e estimativa das constantes de formação para o íon Fe(III).....	39
3.3.3- Análise estrutural e energética para o íon Fe(II).....	42
3.3.4- Reações de hidrólise e estimativa das constantes de formação para o íon Fe(II).....	48
3.3.5-Análise estrutural para o íon Mn(II).....	52
3.3.6- Reações de hidrólise e estimativa das constantes de formação para o íon Mn(II).....	56
3.4- Considerações Finais.....	60
3.5- Referências Bibliográficas	62
<i>Capítulo 4 - Estudo da hidrólise de íons metálicos em solução aquosa através de cálculos DFT/PCM.....</i>	<i>65</i>
4.1- Introdução.....	65
4.1.1 – Reações de hidrólise de íons metálicos em solução aquosa	67
4.2- Abordagem Computacional.....	68
4.3- Resultados e Discussões.....	68
4.3.1 – Análise Estrutural para os íons metálicos.....	68
4.3.2 – Estimativa das constantes de formação para a 1ª reação de hidrólise de íons metálicos.....	72
4.4- Considerações Finais.....	75
4.5- Referências Bibliográficas	75
<i>Capítulo 5 - Nanotubos de imogolita: Estudo da estabilidade, propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas.....</i>	<i>78</i>
5.1- Introdução.....	78
5.2- Abordagem Computacional.....	81
5.3- Resultados e Discussões.....	82
5.3.1 – Estabilidade e análise energética.....	82
5.3.2 – Propriedades estruturais	85
5.3.3 – Propriedades eletrônicas.....	87
5.3.4 – Propriedades Mecânicas.....	92
5.4- Considerações Finais.....	93
5.5- Referências Bibliográficas	94
<i>Capítulo 6 – Mecanismo de formação dos nanotubos de imogolita.....</i>	<i>96</i>

6.1- Introdução.....	96
6.1.1 - Especiação química de aluminosilicatos em solução aquosa..	97
6.1.2 – Mecanismo de formação e crescimento dos nanotubos de imogolita.....	100
6.2- Abordagem Computacional.....	103
6.3- Resultados e Discussões.....	104
6.3.1 - Especiação química de aluminosilicatos em solução aquosa..	104
6.3.2 – Deformação espontânea e processo de formação da imogolita.....	110
6.4- Considerações Finais.....	114
6.5- Referências Bibliográficas	116
<i>Capítulo 7 – Considerações Finais e Perspectivas.....</i>	<i>117</i>
7.1 – Referências Bibliográficas.....	120
Anexo I - Nomenclatura e estrutura dos Nanotubos de Carbono.....	122
Anexo II - Derivação da equação 5.2 (Capítulo 5)	124
Anexo III - Trabalhos Apresentados em Congressos.....	126
Anexo IV - Biografia.....	128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1-. Molécula de etano imersa em uma cavidade de esferas superpostas, indicando a superfície acessível ao solvente.....	22
Figura 3.1- Estruturas iniciais utilizadas para o íon Fe(III).....	32
Figura 3.2 - Estruturas iniciais utilizadas para o íon Fe(II).....	32
Figura 3.3 - Estruturas iniciais utilizadas para o íon Mn(II).....	33
Figura 3.4 - Ciclo termodinâmico utilizado para estimar as energias das reações de hidrólise dos íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II).....	34
Figura 3.5 – Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	35
Figura 3.6 – Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	36
Figura 3.7 – Estruturas mais estáveis obtidas para (a) <i>cis</i> - $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$ (b) <i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$	37
Figura 3.8 – Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	38
Figura 3.9 – Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$	39
Figura 3.10 – Comparação entre a energia livre de Gibbs estimada para a hidrólise do Fe(III) e seu respectivo valor experimental.....	42
Figura 3.11 – Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	44
Figura 3.12 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$	45
Figura 3.13 - Estruturas mais estáveis obtida para (a) <i>cis</i> - $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) <i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	46
Figura 3.14 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{1-}$	47
Figura 3.15 – Comparação entre a energia livre de Gibbs estimada para a hidrólise do íon Fe(II) e seu respectivo valor experimental.....	50
Figura 3.16 – Potencial de ionização versus o número de hidroxilas presente nos produtos de hidrólise do íon Fe(II).....	51
Figura 3.17 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	53
Figura 3.18 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$	53
Figura 3.19 - Estrutura mais estável obtida para (a) <i>cis</i> - $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ e (b) <i>trans</i> - $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	54
Figura 3.20 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^{-1}$	55
Figura 3.21 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$	56
Figura 3.20 – Comparação entre a energia livre de Gibbs estimada para a hidrólise do Fe(III) e seu respectivo valor experimental.....	59

Figura 3.21 – Potencial de ionização versus o número de hidroxilas presente nos produtos de hidrólise do íon Mn(II).....	60
Figura 4.1 – Ciclo termodinâmico ilustrando o processo de desprotonação de um ácido.....	66
Figura 4.2 – Níveis de energia dos orbitais moleculares de um complexo octaédrico.	70
Figura 4.3 – Efeito da distorção tetragonal em relação às energias dos orbitais d.....	71
Figura 4.4 – Valores estimados versus valores experimentais de $-\log(\beta)$ para a reação da primeira hidrólise de íons metálicos em solução.....	74
Figura 5.1- (a) Grupo ortosilicato liga-se à uma unidade hexagonal de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), (b) estrutura do nanotubo de imogolita.....	78
Figura 5.2 – Nanotubos de imogolita: natural (10,0): contém 20 átomos de Al na circunferência; sintético (12,0): contém 24 átomos de Al na circunferência.	80
Figura 5.3 – (a) Estrutura da camada plana hipotética de imogolita com indicação dos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 ; (b) quiralidades estudadas neste trabalho: <i>armchair</i> (n,n) e <i>zigzag</i> ($n,0$).....	82
Figura 5.4 – Energia de deformação em função do raio dos nanotubos de imogolita <i>zigzag</i> e <i>armchair</i>	83
Figura 5.5 – Difratoograma de raios-X experimental e simulados para os NT de imogolita.....	87
Figura 5.6 – Densidade de estados total para os NTs (12,0) e (8,8).....	90
Figura 5.7 – Densidade total e parcial para os estados de valência dos NTs. Todas as energias são relativas ao nível de Fermi.....	90
Figura 5.8 – Mapa eletrostático para o nanotubo (12,0).....	92
Figura 6.1 – Diagrama da especiação química de Al e Si. Diagrama retirado de Spadini et al.....	98
Figura 6.2 – Esquema mostrando possíveis reações para a formação de HAS propostos por Exley et al. Figura adaptada de Exley et al.....	99
Figura 6.3 – Esquema dos possíveis mecanismos de formação dos nanotubos de imogolita em solução aquosa. Figura adaptada de Mukherjee et al.....	101
Figura 6.4 – Estruturas obtidas no estudo da hidrólise do íon Al(III) (a) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (b) $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (c) $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (d) $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$ (e) $[\text{Al}(\text{OH})_3]$	106
Figura 6.5 – Reações estudadas que levam aos diferentes produtos na formação do hidroxialuminossilicato (HAS) mais simples na proporção 1:2 Si:Al.....	108
Figura 6.6 – Modelos utilizados neste estudo: (a) cluster de gibbsita; (b) cluster de	111

imogolita; (c) tira de imogolita; (d) camada de imogolita; (e) Protoimogolita (12,0); (f) NT de imogolita (12,0).....	
Figura 6.7 – Esquema de um anel hexagonal e um grupo ortosilicato.....	112
Figura 6.8 – Gráfico ilustrando a variação da energia da camada de imogolita em função da distância de ligação O-O ao longo do processo de deformação.....	113
Figura 6.9 – Esquema simbolizando as etapas em que fomos capazes de estudar neste trabalho.....	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Energia relativa das diferentes espécies no nível de teoria BP86/DZVP2.....	35
Tabela 3.2 – Energias livres das reações de hidrólise do Fe(III) utilizando diferentes níveis de teoria.....	41
Tabela 3.3 – Energias relativas (em kcal.mol ⁻¹) entre os diferentes estados de spin para as espécies de Fe(II) no nível de teoria BP86/DZVP2.....	43
Tabela 3.4 – Energias livres das reações de hidrólise do íon Fe(II) utilizando diferentes funções de base e funcionais XC.....	49
Tabela 3.5 – Cargas de Mulliken e potencial de ionização para as espécies mais estáveis no nível PBE/TZVP.....	51
Tabela 3.6 – Energias livres das reações de hidrólise do íon Mn(II) utilizando diferentes funções de base e funcionais XC.....	57
Tabela 4.1 – Configuração eletrônica e multiplicidade de spin, e distâncias de ligação M-OH ₂ e M-OH para os íons metálicos estudados.....	69
Tabela 4.2 – Energias livres para a primeira hidrólise de íons metálicos utilizando PBE/TZVP.....	73
Tabela 5.1 – Propriedades estruturais, eletrônicas e elásticas dos NTs de imogolita.	89
Tabela 6.1 – Energias livres das reações de hidrólise do íon Al(III) utilizando diferentes níveis de teoria.....	107
Tabela 6.2 – Energia livre de Gibbs calculada para a reação entre Al ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈ e Si(OH) ₄ contemplando os diferentes modos de coordenação apresentados na Figura 6.5, nível de cálculo BLYP/6-311G(d).....	109
Tabela 6.3 – Distâncias médias calculadas para um cluster de gibbsita e diferentes modelos na formação da imogolita.....	112

LISTA DE ABREVIACÕES

BP86 – Funcional de troca desenvolvido por Becke (1988) e de correlação desenvolvido por Perdew (1986).

DFTB – Density Functional based Tight-Binding

DFT – Density Functional Theory

DOS – Density of States

DRX – Difração de Raios-X

DZVP – Double Zeta Valence Polarization

EDL – Espalhamento Dinâmico de Luz

EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure

GGA – Generalized Gradient Approximation

HAS – Hidroxialuminossilicato

KS-DFT – Kohn-Sham Density Functional Theory

LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals

LCGTO – Linear Combination of Gaussian Type Orbitals

NT – Nanotubo

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MM – Molecular Mechanics

PBC – Periodic Boundary Conditions

PBE – Funcional de troca-correlação desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof

PES – Potential Energy Surface

QM – Quantum Mechanics

ROHF – Restricted Open Shell Hartree-Fock

SCC-DFTB – Self Consistent Charges DFTB

SCF – Self Consistent Field

TCC – Teoria do Campo Cristalino

TCL – Teoria do Campo Ligante

TOM – Teoria Orbital Molecular

TZVP – Triple-Zeta Valence Polarization

UAHF/PCM – United-Atom Hartree-Fock/ Polarizable Continuum Model

XANES – X-ray Absorption Near Structure Spectroscopy

XC – Potencial de Troca-correlação

ZPE – Zero Point Energy

RESUMO

A compreensão de diferentes processos relacionados ao meio ambiente, a catálise, a química, a geoquímica, a biologia molecular e aos nanomateriais, tem realçado a importância da especiação química e atraído, cada vez mais, a atenção de pesquisadores. O presente trabalho teve como foco a especiação química de íons metálicos em solução aquosa, contemplando seus processos de hidratação e hidrólise, bem como o estudo da estabilidade, propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de argilominerais.

Inicialmente, o trabalho foi direcionado para o estudo da hidrólise dos íons metálicos Fe(III), Fe(II) e Mn(II) em solução aquosa (Capítulo 3) e para o estudo da primeira hidrólise de diferentes íons metálicos (Capítulo 4), utilizando as metodologias teóricas DFT/PCM.

Os resultados apresentados no Capítulo 3 evidenciam que espécies de diferentes geometrias e números de coordenação são formadas dependendo do pH do meio. O estado fundamental spin alto, sexteto para Fe(III) e Mn(II) e quinteto para Fe(II), foi obtido para todas as estruturas contempladas, com exceção para as espécies *cis*-[Fe(OH)₂(H₂O)₄]¹⁺, cujo estado de spin é quarteto, e *cis*-[Fe(OH)₂(H₂O)₂], que é tripleto. Os resultados encontrados sugerem que a combinação das metodologias DFT e UAHF/PCM com apenas a primeira camada de solvatação explícita é suficiente para descrever as reações de hidrólise dos íons metálicos Fe(III), Fe(II) e Mn(II). O erro médio absoluto na estimativa da energia livre de Gibbs da reação de hidrólise é da ordem de 5 kcal/mol comparado com os valores experimentais. A investigação foi estendida para a primeira reação de hidrólise dos íons metálicos Ni(II), Cu(II), Fe(III), Fe(II), Mn(II), Co(II), Zn(II) e Al(III). Os resultados apresentados no capítulo 4 mostram que a metodologia DFT/PCM descreve adequadamente a hidrólise dos íons Ni(II), Cu(II), Fe(III), Fe(II) e Mn(II). No entanto, observa-se que as reações de hidrólise dos íons Co(II), Zn(II) e Al(III) não foram bem descritas. Os resultados obtidos indicam que parte do sucesso na estimativa das constantes de equilíbrio deve-se ao cancelamento de erros entre o nível de teoria, o conjunto de funções de base e o modelo do solvente empregado. Além disso, as geometrias obtidas em fase gasosa, através de cálculos quânticos, devem representar uma média das estruturas obtidas em fase líquida.

Em seguida, no capítulo 5, foi realizada uma ampla varredura para várias quiralidades e tamanhos de nanotubos de imogolita, investigando as propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas destes sistemas através da metodologia SCC-DFTB. Os resultados obtidos sugerem a seletividade de uma quiralidade particular, zigzag (12,0), em

relação às demais, sendo este comportamento diferente do observado para nanotubos inorgânicos e de carbono. Além disso, a comparação entre dados de difração de raios-X simulados e experimentais e resultados energéticos evidenciam a presença do nanotubo (12,0) nos experimentos, embora não seja possível excluir a presença do nanotubo (10,0). A carga mapeada na superfície dos nanotubos indica a presença de cargas positivas na superfície externa e cargas negativas na superfície interna. Os resultados obtidos neste trabalho auxiliam a compreender as propriedades dos nanotubos de imogolita na perspectiva de possíveis aplicações.

O interesse pelo comportamento dos aluminossilicatos no processo de formação dos nanotubos de imogolita tornou-se uma motivação para os estudos desenvolvidos no capítulo 6. Nesta etapa, foi realizado um estudo com o objetivo de contribuir para a compreensão (i) das etapas iniciais de formação de aluminossilicatos em meio aquoso e (ii) do processo de crescimento e formação do nanotubo de imogolita. As análises estruturais realizadas indicam que a inclusão de um grupo ortossilicato no interior do hexágono formado pelos átomos de Al na gibbsita provoca distorções no produto formado. Estes resultados mostram que o processo de deformação de uma camada de imogolita inicialmente plana deve ser espontâneo. Os resultados apresentados neste capítulo ainda são preliminares embora importantes para a compreensão das etapas iniciais do processo de formação dos aluminossilicatos.

O desafio de se estudar sistemas em solução aquosa envolvendo a especiação química de íons metálicos e nanoestruturas de argilominerais permitiu novas aplicações da modelagem molecular, além da obtenção de importantes informações a respeito destes processos. O presente trabalho contribui para o desenvolvimento do conhecimento científico nas áreas de especiação química e nanoestruturas argilominerais. Este conhecimento é de fundamental importância na busca de soluções inovadoras nas áreas de tecnologia mineral e meio ambiente.

ABSTRACT

The understanding of different processes related to environment, catalysis, chemistry, geochemistry, biology and nanomaterials has highlighted the importance of chemical speciation and attracted much attention of researchers. In this context, the chemical speciation of metal ions in aqueous solution, including hydration and hydrolyses processes, and the stability, structural and electronic properties of aluminosilicate nanotubes have been the subject of this thesis.

Initially, it was investigated the hydrolysis processes of the transition metal ions Fe(III), Fe(II) and Mn(II) in aqueous solution (Chapter 3) and the first hydrolysis reaction of different transition metal ions (Chapter 4) by means of DFT/PCM methods.

The results presented in Chapter 3 show that species of different geometries and coordination numbers are formed depending on the solution pH. The high spin ground state, sextet for Fe(III) and Mn(II) and quintet for Fe(II), has been obtained for all structures investigated, with the exception for $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$ and $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ species which are quartet and triplet ground states, respectively. The results suggest that the combination of the DFT and UAHF/PCM methodologies with the first solvation shell treated explicitly is enough for describing the hydrolysis reactions of the Fe(III), Fe(II) and Mn(II) metal ions. The absolute mean error in the Gibbs free energy of the hydrolysis reaction is about 5 kcal/mol compared to the experimental values. The investigation of the first metal ion hydrolysis reactions was extended to the Ni(II), Cu(II), Fe(III), Fe(II), Mn(II), Co(II), Zn(II) and Al(III). The results presented in Chapter 4 show that DFT/PCM methodology is adequate to treat the first hydrolysis of Ni(II), Cu(II), Fe(III), Fe(II) and Mn(II). However, it is observed that the Co(II), Zn(II) and Al(III) hydrolysis reaction were not well described. The results indicate that part of the success in the calculation of the equilibrium constants are due to the error canceling between the level of theory, the basis sets and the solvent model employed. Furthermore, the geometries obtained at gas phase, through quantum mechanical calculations have to represent the mean average of the structures found in the liquid phase.

Following, in Chapter 5, the structural, electronic and mechanic properties of various chiralities and sizes of imogolite nanotubes were explored on the basis of the quantum mechanical approach SCC-DFTB. The results suggest the selectivity of a particular chirality, (12,0), in relation to the other nanotubes, which is different from conventional carbon and inorganic nanotubes. Furthermore, comparison of experimental

and simulated XRD spectra as well as the energetic results clearly indicated the presence of only (12,0) imogolite nanotubes in experiments, even though it is not possible to exclude the presence of (10,0) nanotube. The mapped charge on the nanotube surfaces indicates the presence of positive charges on the outer region and negative charges on the inner region. Our results extend the theoretical understanding of this material and also provide a perspective of potential applications.

The interest for the aluminosilicate behavior in the formation process of imogolite nanotubes has motivated us for the study developed in Chapter 6. In this step, it was carried out a study in order to contribute for the understanding (i) initial formation steps of aluminosilicate, in aqueous solution, and (ii) growing process and formation of imogolite nanotubes. Structural analysis indicate that the inclusion of ortosilicate group in the gibbsite hexagon formed by the Al atoms lead to distortions in the formed product. These results show that the deformation process of a flat imogolite like monolayer might be spontaneous. The results presented in this chapter are still preliminary even though they are important for understanding the initial steps of the aluminosilicates formation process.

The challenge of studying systems in aqueous solution related to metal ions chemical speciation and clay nanostructures have permitted new applications of molecular modeling, and important information related to these processes have been gathered. This thesis contributes to the development of scientific knowledge of chemical speciation and clay nanomaterials areas. Besides, this knowledge is of great importance for innovative solutions in the areas of mineral technology and environment.

Capítulo 1

Introdução

A especiação química desempenha um importante papel na compreensão de processos químicos, biológicos, industriais, ambientais e mineralógicos.¹⁻³ Cada vez fica mais claro que a distribuição, mobilidade e disponibilidade biológica dos elementos químicos não dependem simplesmente de suas concentrações, mas também da forma em que eles estão na natureza.⁴ O termo especiação é frequentemente utilizado em diferentes sentidos e em diversas áreas do conhecimento, como toxicologia, química ambiental, geoquímica, biologia, mineralogia, hidrometalurgia. O tema especiação foi foco de um artigo da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada),⁵ com o intuito de esclarecer e orientar os autores para o uso correto dos termos especiação e espécie. Segundo a IUPAC,⁵ o termo especiação é utilizado para indicar a distribuição das espécies em um sistema, enquanto espécie química é a forma específica de um elemento definido pela composição isotópica, estado eletrônico e de oxidação, e estrutura molecular. Desta forma, os compostos químicos que diferem em composição isotópica, estado de oxidação, estado eletrônico, ou na natureza dos substituintes, são considerados espécies químicas distintas.

Um número considerável de pesquisas tem como alvo o estudo da especiação química para elucidar a interação entre íons metálicos e ligantes orgânicos e inorgânicos;⁶⁻⁸ a disponibilidade de compostos orgânicos em solução aquosa;⁹ a interação do arsênio (em diferentes estados de oxidação) com óxidos minerais em solução;^{2,10,11} o transporte e disponibilidade de elementos como Cu, Cd, Pb no meio ambiente;⁵ entre vários outros processos.

A definição de uma espécie presente em solução aquosa é fundamental quando se necessita compreender o comportamento de um sistema em escala atômica. A partir de propriedades termodinâmicas dos vários reagentes, intermediários e produtos, é possível estimar a distribuição das várias espécies envolvidas em um determinado processo químico. Normalmente, em meio aquoso, constantes de estabilidade de vários complexos formados são utilizados e a partir de balanços de carga e de massa, obtêm-se equações matemáticas capazes de descrever a distribuição das espécies em um sistema multi-

ligante/multi-metal em um determinado pH. A estabilidade química de uma determinada espécie está relacionada às suas propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas. No entanto, a partir de constantes de estabilidade somente as fórmulas mínimas são conhecidas, sendo que as diferentes geometrias e conformações são indistinguíveis pelo fato de não interferirem no balanço de massa e de carga das reações envolvidas. Sendo assim, os dados disponíveis são insuficientes para determinar as espécies formadas no meio.

Um grande progresso na determinação de íons metálicos adsorvidos na interface mineral-água foi atingido através da utilização de técnicas baseadas em luz síncrotron, como as técnicas EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy*).^{10,12-14} No entanto, a determinação de microestruturas de diferentes espécies hidratadas ou produtos de hidrólise via os métodos instrumentais atuais ainda permanece um desafio. Geralmente, a concentração de espécies solúveis é muito baixa para ser detectada, por exemplo, por EXAFS, além da dificuldade de detecção de espécies individuais devido à coexistência simultânea de diferentes espécies em uma mesma faixa de pH. Técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN),¹⁵ Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE),¹⁶ Dicroísmo Circular (CD),¹⁷ entre outras, têm sido usadas para sistemas específicos e suas aplicações ainda apresentam limitações no estudo de espécies *in situ*.

O processo de solvatação de íons metálicos pela água não é somente um dos aspectos mais fundamentais da química em solução, mas também é uma área em que a compreensão detalhada em escala molecular ainda é escassa. As interações entre íons metálicos e água, como a hidratação e hidrólise, apresentam um papel importante na regulação das espécies, reatividade e mobilidade dos íons metálicos em meio aquoso. Por exemplo, os íons Fe(III) e Fe(II) são agentes fundamentais no processo de oxidação em solução aquosa da pirita, mineral composto de dissulfeto de ferro (II) – FeS₂. Sabe-se que o processo de oxidação é maximizado para valores altos de pH e na presença de íons Fe(III) e carbonatos. Contudo, o mecanismo de oxidação da pirita ainda não é bem compreendido, embora se saiba que o pH da solução influenciará decisivamente sobre as espécies Fe(III) e Fe(II) que predominarão no meio durante o processo catalítico.

Por outro lado, a especiação química do alumínio na presença de diferentes ligantes vem atraindo a atenção da comunidade científica, devido a sua grande importância em diferentes processos relacionados ao meio ambiente, à química, à biologia e medicina, à geoquímica e aos materiais.

O Alumínio encontra-se entre os elementos mais abundantes no planeta Terra. Ele ocorre em uma grande variedade de óxidos minerais e forma, juntamente com o silício, as argilas aluminosilicatos e os solos, muito importantes na vida dos seres vivos. O íon Al(III) em solução aquosa mostra-se um sistema complexo, devido a formação de diferentes espécies de hidrólise. Em sistemas aquosos, somente uma pequena fração do alumínio é encontrada na forma simples do íon $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, e a absorção e biocinética do alumínio dependerá dos complexos formados entre Al^{3+} e diferentes ligantes. Por ser um cátion pequeno e carregado, o íon Al^{3+} é rapidamente hidrolisado em solução aquosa. Em soluções ácidas, pH~5, são formadas espécies mononucleares como $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{1+}$, e $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, e dependendo da concentração de Al(III) na solução, espécies polinucleares também são formadas. A alta concentração de Al(III) no meio favorece reações de oligomerização, que geralmente são processos muito lentos. As espécies polinucleares mais comuns são $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$, e $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Contudo, existem estudos que indicam a existência de outros oligômeros.^{18,19} Desta forma, observa-se que a especiação química dos íons Al(III) é caracterizada por diferentes espécies de hidrólise, sendo que a grande dificuldade encontrada na definição das espécies reside no fato das reações serem muito lentas, além da polimerização ocorrer de forma gradativa.

Além disso, a especiação química do alumínio não está somente associada a processos de hidrólise e à complexação com ligantes, mas também está relacionada a minerais presentes no solo, uma vez que a maior fonte de alumínio em ambiente aquático é proveniente do intemperismo mineral. Um fato importante é que produtos poliméricos e coloidais contendo alumínio são extremamente variáveis em diferentes tipos de solos, em equilíbrio com diferentes fases minerais.²⁰ Por exemplo, na solução do solo em equilíbrio com a gibbsita, a quantidade de compostos poliméricos contendo alumínio pode variar entre 30% e 80% do valor total de alumínio em condições ácidas.²⁰ Contudo, existem várias outras fases minerais que estão relacionadas com a presença de Al solúvel em amostras de solos, como os aluminosilicatos: caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; imogolita, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_3\text{SiOH}$; haloisita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Dentre os minerais aluminosilicatos mencionados anteriormente, o mineral imogolita destaca-se principalmente pelas suas características estruturais. A imogolita²¹ é um mineral aluminosilicato encontrado principalmente em solos de regiões vulcânicas, que possui estrutura tubular nanométrica, ou seja, são nanotubos aluminosilicatos encontrados na natureza. A estrutura da superfície externa é similar a face da gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$. A face

interna contém silicatos tetraédricos ligados ao sítio octaédrico vacante da gibbsita.²¹ Devido a alta área superficial e estrutura contendo poros, este mineral apresenta excelentes propriedades adsorventes, embora o mecanismo de absorção de íons e outras propriedades estruturais deste mineral ainda não sejam bem compreendidas.²² Estas propriedades fazem da imogolita um importante constituinte dos solos em que é encontrada. Além disso, atualmente, os nanotubos de imogolita são sintetizados e suas possíveis aplicações vem sendo investigadas.²³

Torna-se importante salientar que estas nanoestruturas argilominerais apresentam sítios ácidos em suas superfícies e que, dependendo do pH do meio, estarão desprotonados alterando o comportamento químico da superfície. A compreensão da interface sólido/líquido torna-se crucial para o entendimento dos intrincados processos envolvendo íons metálicos, complexação e a interação destas espécies com a superfície destes sólidos. Desta forma, o conceito da especiação química é estendido a superfícies destes minerais, que agem como eficientes trocadores iônicos regulando a distribuição das espécies no meio ambiente. A especiação química também abrange (i) a exploração dos recursos minerais; (ii) a busca por processos tecnológicos alternativos que permitam diminuir o consumo de água pela indústria mineral; (iii) a busca por formas de dispor resíduos ricos em metais pesados e na sua imobilização em barragens de contenção; (iv) a recuperação de áreas degradadas e na manutenção da biodiversidade de regiões com atividades de mineração.^A

Diversos exemplos de estudos envolvendo a especiação química através de metodologias analíticas são encontrados na literatura;^{1,4} contudo, uma abordagem diferenciada da tradicional envolve a aplicação de metodologia teórica para determinar as principais espécies presentes no meio. Neste sentido, a química teórica atua como uma ferramenta útil e complementar, visando auxiliar na compreensão de processos de grande interesse no nível molecular e na interpretação de dados experimentais. Pesquisas realizadas em nosso grupo evidenciam o sucesso na determinação de propriedades termodinâmicas, eletrônicas e geométricas para diferentes espécies utilizando a química teórica, como exemplo: equilíbrio químico Al^{3+} /citrato,²⁴ As(V)/gibbsita,¹⁰ As(III)/gibbsita,²⁵ As(III)/cisteína,²⁶ V(V)-V(IV)/N-hidroxiacetamida.²⁷

Neste contexto, a proposta do presente trabalho é a de se estudar, através de metodologias teóricas, processos envolvendo a hidrólise e hidratação de íons metálicos em

^A Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (CNPq/FINEP – 2008).

solução aquosa, bem como a estabilidade e propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de argilominerais.

A definição da metodologia teórica na investigação de um sistema químico depende dos objetivos almejados. Para sistemas envolvendo metais, a DFT (*Density Functional Theory*) é uma boa escolha para o cálculo da estrutura eletrônica em fase gasosa. E, se o objetivo almejado é a especiação química em solução aquosa, é necessário levar em conta o efeito do solvente.^{28,29} Devido ao sistema e ao número de cálculos a serem realizados, utilizou-se um modelo mais simples que descreve o solvente como um meio contínuo, como o modelo contínuo polarizável (PCM).³⁰⁻³²

No caso de nanotubos de aluminossilicatos, as centenas de átomos existentes na célula unitária tornam a abordagem teórica uma tarefa complexa, e delimitam uma lacuna no que se refere à aplicação de metodologias teóricas ao estudo destes nanomateriais. No presente trabalho, foi utilizado o método quântico aproximado DFTB (*Density Functional Tight Binding*) para o estudo dos nanotubos de imogolita. A metodologia utilizada foi apresentada no Capítulo 2.

Inicialmente, o trabalho foi direcionado para o estudo da hidrólise dos íons metálicos Fe(III), Fe(II) e Mn(II) em solução aquosa (Capítulo 3) e para o estudo da primeira hidrólise de diferentes íons metálicos (Capítulo 4). Os resultados obtidos nestes capítulos trazem importantes informações a respeito das propriedades estruturais e eletrônicas das espécies hidrolisadas. No que tange a metodologia utilizada, os resultados apontam para a importância de o modelo químico ser capaz de estimar a energia de solvatação das espécies. Em seguida, no Capítulo 5, são apresentados resultados para o estudo da estabilidade, propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas dos nanotubos de imogolita, auxiliando na compreensão teórica deste material na perspectiva de possíveis aplicações. A consistência do método aproximado DFT – DFTB – é, pela primeira demonstrada, para tratar sistemas complexos na área de materiais envolvendo diferentes elementos químicos – Si, Al, O, H. E finalmente, no Capítulo 6, foi realizado um estudo com o objetivo de contribuir para a compreensão (i) das etapas iniciais de formação de aluminossilicatos e (ii) do processo de crescimento e formação do nanotubo de imogolita. As análises estruturais realizadas neste capítulo mostram o efeito que o grupo ortossilicato provoca ao ligar-se no interior do anel da gibbsita.

Em seguida, são apresentadas as considerações finais deste trabalho. Há ainda, um apêndice contendo a lista dos artigos publicados referentes a esta tese, as participações em conferências e estágio realizado.

1.1 – Referências Bibliográficas:

- (1) Bernhard, M.; Brinckman, F. E.; Sadler, P. J. *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*; Springer: Berlin 1986.
- (2) Caldeira, C. L.; Ciminelli, V. S. T.; Dias, A.; Osseo-Asare, K. *Int. J. Miner. Proces.* **2003**, *72*, 373-386.
- (3) Koslides, T.; Ciminelli, V. S. T. *Hydrometallurgy* **1992**, *30*, 87-106.
- (4) Ure, A. M.; Davidson, C. M. *Chemical Speciation in the environment*; second edition ed.; Blackwell Science: Glasgow, 2002.
- (5) Templeton, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L. G.; Muntau, H.; Van Leeuwen, H. P.; Lobinski, R. *IUPAC, Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 1453-1470.
- (6) Kurzak, B.; Kozłowski, H.; Farkas, E. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 169-200.
- (7) Santos, J. M. D.; Carvalho, S.; Panjago, E. B.; Duarte, H. A. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *95*, 14-24.
- (8) Paniago, E. B.; Carvalho, S. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *136*, 159-163.
- (9) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Antochshuk, V.; Sayari, A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10096-10101.
- (10) Ladeira, A. C. Q.; Ciminelli, V. S. T.; Duarte, H. A.; Alves, M. C. M.; Ramos, A. Y. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 1211-1217.
- (11) Zeng, X.; Osseo-Asare, K. *Colloids And Surfaces A* **2001**, *177*, 247-254.
- (12) Bochatay, L.; Persson, P.; Sjöberg, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229*, 584-592.
- (13) Pan, G.; Qin, Y. W.; Li, X. L.; Hu, T. D.; Wu, Z. Y.; Xie, Y. N. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 28-34.
- (14) Zhu, M. Q.; Pan, G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7648-7652.
- (15) Yamaki, R. T.; Paniago, E. B.; Carvalho, S.; Lula, I. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4407-4412.
- (16) de Paula, F. C. S.; Carvalho, S.; Duarte, H. A.; Paniago, E. B.; Mangrich, A. S.; Pereira-Maia, E. C. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *76*, 221-230.
- (17) Bluhm, M. E.; Hay, B. P.; Kim, S. S.; Dertz, E. A.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5475-5478.
- (18) Rubini, P.; Lakatos, A.; Champmartin, D.; Kiss, T. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 137-152.
- (19) Salvatore, F.; Trifuoggi, M. *J. Coord. Chem.* **2000**, *51*, 271-282.
- (20) Bi, S.; An, S.; Tang, W.; Xue, R.; Wen, L.; Liu, F. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *87*, 97-104.
- (21) Cradwick, P. D.; Wada, K.; Russell, J. D.; Yoshinaga, N.; Masson, C. R.; Farmer, V. C. *Nature (London), Phys. Sci.* **1972**, *240*, 187-&.
- (22) Gustafsson, J. P. *Clays Clay Miner.* **2001**, *49*, 73-80.
- (23) Mukherjee, S.; Bartlow, V. A.; Nair, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4900-4909.
- (24) de Noronha, A. L. O.; Guimaraes, L.; Duarte, H. A. *J. Chem. Theor. Comput.* **2007**, *3*, 930-937.
- (25) Oliveira, A. F.; Ladeira, A. C. Q.; Ciminelli, V. S. T.; Heine, T.; Duarte, H. A. *J. Mol. Struct.-Theochem* **2006**, *762*, 17-23.
- (26) Teixeira, M. C.; Ciminelli, V. S. T.; Dantas, M. S. S.; Diniz, S. F.; Duarte, H. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *315*, 128-134.

-
- (27) de Noronha, A. L. O.; Duarte, H. A. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1708-1716.
- (28) Pliego Jr., J. R. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 535-42.
- (29) Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027-2094.
- (30) Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327-335.
- (31) Cossi, M.; Barone, V.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253-260.
- (32) Saracino, G. A. A.; Improta, R.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 411-415.

Capítulo 2

Metodologia Teórica

2.1 – Introdução

A definição de uma determinada metodologia teórica na investigação de um sistema químico depende dos objetivos almejados. Atualmente, há várias ferramentas teóricas que, à semelhança dos métodos experimentais, tem suas vantagens e limitações. Os sistemas de interesse neste trabalho envolvem: (i) a especiação química de íons metálicos em solução aquosa; e (ii) o estudo da estabilidade de nanoestruturas de aluminossilicatos. Portanto, no momento da escolha da metodologia a ser utilizada, métodos quânticos capazes de descrever corretamente estes sistemas são preferenciais.

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) vem sendo usada com remarcável sucesso no estudo de sistemas químicos envolvendo metais de transição, estrutura eletrônica de sólidos e moléculas.¹⁻⁹ O tratamento teórico de metais de transição requer que os efeitos da correlação eletrônica sejam levados em conta com razoável precisão. Os orbitais d semi-preenchidos dos metais de transição levam a sistemas com vários estados eletrônicos próximos em energia, tornando-se imprescindível o tratamento da correlação eletrônica para a correta descrição do sistema químico.

Por outro lado, o estudo de sistemas contendo centenas de átomos, como os nanotubos de aluminossilicatos, requer uma metodologia que contenha aproximações capazes de reduzir a demanda computacional e que não comprometa a precisão dos resultados. Um desses métodos é o *tight-binding* baseado no funcional da densidade (DFTB), que foi utilizado neste trabalho.¹⁰

A maioria dos métodos quânticos teóricos utiliza a função de onda, $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, de muitos elétrons como variável central. As coordenadas x_i do elétron i incluem as coordenadas espaciais r_i e as coordenadas de spin s_i . No caso da DFT, a densidade eletrônica $\rho(r)$ é utilizada como variável central ao invés da função de onda Ψ . O quadrado da função de onda, $|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2$, tem significado físico e representa a densidade de probabilidade de se encontrar os elétrons em um determinado arranjo de coordenadas espaciais (r_1, r_2, \dots, r_N) e de spin (s_1, s_2, \dots, s_N) . No entanto, a matriz

de densidade eletrônica de primeira ordem é um observável bem mais fácil de ser relacionado às propriedades químicas (equação 2.1)¹¹⁻¹⁴.

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.1)$$

Por uma questão de simplificação nas equações, as coordenadas de spin serão omitidas no decorrer do texto. A DFT vem sendo utilizada com grande sucesso no estudo de sistemas químicos relacionados à área de catálise, materiais, compostos organometálicos, nanomateriais, dentre outros.^{1,4,7} O esforço computacional para realizar o cálculo de uma molécula usando DFT, modelado com n funções de base, é da ordem de n^4 , (sendo em algumas implementações da ordem de n^3), enquanto que para métodos Hartree-Fock é n^4 e para métodos de perturbação de Moller-Plesset de 2a ordem (MP2) é n^5 .

2.2 – Teoria do Funcional de Densidade

Os fundamentos da DFT, na forma que são conhecidos atualmente, foram apresentados no artigo de 1964 de Hohenberg e Kohn¹⁵, e baseiam-se em dois teoremas. Esses dois teoremas mostram que existe um funcional exato da densidade eletrônica que descreve a energia total de um sistema eletrônico, $E[\rho]$, (equação 2.2) e um princípio variacional exato (equação 2.3) para esse funcional de densidade eletrônica.

$$E_0 = E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + V_{ee}[\rho] \quad (2.2)$$

$$E_0 = E[\rho] \leq E[\tilde{\rho}] \quad (2.3)$$

Na equação 2.2 $T[\rho]$ é a energia cinética, $v(r)$ é o potencial externo (normalmente constituído pela atração Coulombiana devido as cargas dos núcleos dos átomos) e $V_{ee}[\rho]$ refere-se ao potencial de interação elétron-elétron. A densidade eletrônica tentativa ou aproximada é dada por $\tilde{\rho}(r)$ (equação 2.3). A descrição do termo $T[\rho]$, que é um funcional da densidade eletrônica para um sistema de elétrons que interagem, é difícil de ser obtida de forma precisa.¹¹ Embora os dois teoremas de Hohenberg-Kohn mostrassem que a energia eletrônica de um sistema pode ser determinada através da densidade eletrônica e que existe um princípio variacional, havia a dificuldade de se calcular o termo da energia cinética de forma precisa.¹¹

Em 1965, Kohn e Sham¹⁶ propuseram um procedimento para resolver o cálculo da energia eletrônica ao introduzirem um sistema de referência de elétrons não interagentes. Kohn e Sham consideraram um sistema de referência fictício, em que existem somente

partículas independentes. A equação 2.2 foi reescrita, tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb e um termo de interação elétron-elétron não convencional $E_{XC}[\rho]$ (equação 2.4). A energia cinética $T_{KS}[\rho]$ corresponde a energia cinética exata de um sistema de elétrons que não interagem entre si.

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr'+E_{XC}[\rho] \quad (2.4)$$

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.5)$$

A energia de troca-correlação $E_{XC}[\rho]$ (equação 2.5) corresponde às interações elétron-elétron não convencionais e à diferença da energia cinética do sistema real e do sistema referência de elétrons que não interagem entre si.

A densidade eletrônica, por sua vez, é calculada a partir dos orbitais de um elétron Kohn-Sham, ψ_i , do sistema referência, de acordo com a equação 2.6.

$$\rho_o = \sum_i^{ocup} |\psi_i(r)|^2 \quad (2.6)$$

A energia cinética pode ser calculada através da expressão:

$$T_{KS}[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.7)$$

em que N é o número de elétrons e $-1/2 \nabla^2$ é o operador energia cinética. Esses orbitais, ψ_i , são auto-funções do Hamiltoniano KS efetivo de um elétron (equação 2.8):

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(r) \quad (2.8)$$

em que v_{KS} é o potencial efetivo do sistema de referência Kohn-Sham

$$v_{KS}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'+v_{XC} \quad (2.9)$$

$$\text{onde } v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.10)$$

Utilizando as equações 2.7, 2.8 e 2.9, pode-se escrever a equação Kohn-Sham nos moldes da equação de Schrödinger:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'+v_{XC}[\rho] \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.11)$$

Essa equação deve ser resolvida iterativamente, através de um procedimento auto-consistente (*Self-Consistent Field-SCF*).

O potencial de troca correlação, XC (equação 2.10) não possui solução analítica conhecida, sendo a parte mais difícil de se resolver nas equações Kohn-Sham. A qualidade dos resultados obtidos depende do tipo de potencial v_{XC} utilizado. As várias aproximações para o funcional de troca-correlação definem os métodos DFT.

A Teoria do Funcional de Densidade está implementada no programa deMon,¹⁷ utilizado neste trabalho, através do método LCGTO-KS-DFT (*Linear Combination Gaussian Type Orbitals-Kohn-Sham-Density Functional Theory*), em que os orbitais Kohn-Sham ψ_i são expandidos em orbitais atômicos do tipo Gaussianas, $\Phi_\mu(r)$:

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu}(r) \quad (2.12)$$

$\Phi_{\mu}(r)$ são funções que descrevem os orbitais atômicos e $C_{\mu i}$ são os coeficientes do orbitais moleculares correspondentes.

No cálculo da energia de repulsão elétron-elétron clássica, o termo de Coulomb, representa a maior demanda computacional, devido à presença de integral de quatro centros. No entanto, vários programas que utilizam LCGTO-KS-DFT, como deMon ou DGAUSS, utilizam funções auxiliares para descrever a densidade eletrônica e para reduzir as integrais de quatro centros a três centros. Com isso, o esforço computacional passa de n^4 a $n^2 \cdot m$, sendo n o número de funções de base orbitales e m as funções de base auxiliares¹⁸. Como foi proposto por Sambe e Felton¹⁹ e aperfeiçoado por Dunlap, Connolly e Sabin²⁰, a densidade é ajustada utilizando um conjunto de funções de bases auxiliares (equação 2.13).

$$\rho(r) \approx \tilde{\rho} = a_i f_i(r) \quad (2.13)$$

em que a_i são os coeficientes ajustáveis e $f_i(r)$ são as funções gaussianas auxiliares.

No programa deMon, utilizado neste trabalho, o algoritmo para usar funções auxiliares no cálculo dos termos de Coulomb e de troca-correlação foi desenvolvido e implementado por Köster et al.²¹

2.2.1 – Funcionais de Troca-Correlação

A precisão dos cálculos DFT depende principalmente do funcional de troca-correlação (XC) utilizado. O funcional de troca-correlação é a parte mais difícil de resolver nas equações Kohn-Sham, pois a forma exata desse funcional não é conhecida. As

diferentes maneiras de se aproximar o funcional de troca-correlação caracterizam os diferentes cálculos DFT.

A aproximação LDA (*Local Density Approximation*) é baseada no modelo do gás homogêneo de elétrons.^{22,23} Neste modelo, a energia de troca-correlação é obtida através da energia de troca-correlação de um gás homogêneo de elétrons com densidade eletrônica $\rho(r)$. Esse funcional é ideal para sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente, isto é, cada região do sistema comporta-se como o gás homogêneo de elétrons. Porém, a densidade eletrônica não é homogênea em moléculas.

Outra aproximação para E_{XC} é a aproximação do gradiente generalizado (GGA), em que é proposta uma correção para a não homogeneidade da densidade eletrônica através do uso de seu gradiente (equação 2.14).

$$E_{XC} = E_{XC}(\rho, \nabla\rho) \quad (2.14)$$

Neste trabalho, foram utilizados funcionais GGA: BP86, com o esquema de troca desenvolvido por Becke^{24,25} e o de correlação desenvolvido por Perdew^{26,27}; e PBE, com as expressões de troca e correlação desenvolvidas por Perdew, Burke e Ernzerhof.²⁸ A precisão alcançada com os funcionais GGA permitiu o estudo de sistemas metálicos mais complexos antes não tratados.²⁹

2.2.2 – Funções de Base

As funções de base devem ser escolhidas de forma a descrever corretamente um orbital atômico ou molecular. As funções de base dos átomos constituintes das moléculas são utilizadas e descritas como:

$$\Phi_{\mu}(r, \theta, \phi) = R_{nl(\alpha_{\mu}, r)}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.15)$$

em que Y_{lm} são os harmônicos esféricos e sua forma depende dos momentos angular (l) e magnético (m) do orbital atômico. A parte radial é comumente representada por um conjunto de Gaussianas, resultando em Orbitais Tipo Gaussiana (GTO). A maioria dos programas para cálculos teóricos utiliza GTO's contraídas:

$$R_{nl}(r) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} G(\alpha_{p\mu}, r) \quad (2.16)$$

em que $d_{p\mu}$ são coeficientes de contração, $G(\alpha_{p\mu}, r)$ são funções Gaussianas chamadas de primitivas e L é o número de funções em cada gaussiana contraída.

Os conjuntos de funções de base DZVP (double-zeta valence polarization), TZVP (triple-zeta valence polarization) explicitamente otimizadas para a DFT por Godbout et

al.³⁰ e o conjunto de funções de base Ahlrichs³¹ (A-PVTZ) foram utilizados neste trabalho. As mudanças na densidade são relevantes na camada de valência, sendo utilizados duas ou três funções para cada orbital pertencente a esta camada de valência (*double ou triple zeta valence*) enquanto os elétrons do *core* são tratados com o conjunto mínimo de funções. Funções de polarização, ou seja, com o momento angular $\ell+1$ (p.e., funções p para o átomo de Hidrogênio) são também adicionadas a estes conjuntos.

2.2.3 – Geometria e Propriedades Termodinâmicas

A otimização de geometria é obtida a partir da procura na superfície de energia potencial (PES) de pontos estacionários onde o gradiente é menor do que um valor pré-estabelecido, no nosso caso, de 10^{-3} a.u. Há vários métodos matemáticos baseados no método de Newton-Raphson para a otimização de geometria. As diferentes formas de estimar a Hessiana (segunda derivada) definem os diferentes métodos. Neste trabalho utilizou-se o método BFGS³²⁻³⁵ (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) que tem sido largamente utilizado no estudo de sistemas moleculares.

No processo de otimização de geometria realizado, busca-se encontrar uma estrutura que corresponda a um mínimo de energia. Um ponto de mínimo na PES é determinado quando todos os autovalores da matriz Hessiana calculada naquele ponto são positivos. Já um ponto de sela possui um autovalor negativo na matriz Hessiana, determinando, assim, um estado de transição. A análise vibracional foi realizada a partir da aproximação harmônica, cuja Hessiana foi obtida de forma numérica a partir do gradiente calculado analiticamente com deslocamento nuclear de 10^{-3} bohr. A análise vibracional desta forma possibilita garantir que um mínimo local na PES foi encontrado, desde que todas as frequências sejam reais positivas³⁶. Além disso, as frequências harmônicas permitem calcular a correção de energia do ponto zero (ZPE) e estimar propriedades termodinâmicas (energia livre de Gibbs) na fase gasosa usando o formalismo canônico³⁷ a uma dada temperatura.

2.2.4 - Problemas na convergência no SCF (*Self Consistent Field*)

Neste trabalho, foram realizados estudos contemplando diferentes metais de transição. O estudo teórico abordando metais de transição torna-se, muitas vezes, difícil devido à presença de elétrons desemparelhados na camada de valência, surgindo problemas de convergência no SCF (*Self Consistent Field*) e de geometria atribuídos a diferentes

multiplicidades de spin. Normalmente, esses metais apresentam vários estados eletrônicos próximos dificultando a convergência dos cálculos SCF.

Na DFT, a convergência do cálculo SCF pode ser lenta ou apresentar problemas no cálculo de sistemas de camada aberta. A DFT tem a tendência de desestabilizar os orbitais ocupados em relação aos orbitais não ocupados devido ao termo de auto-interação de Coulomb de cada orbital. Isto ocorre, principalmente, se a energia desses orbitais estiver próxima da energia de Fermi.³⁸ Com isso, observa-se oscilação nas iterações, pois elétrons serão transferidos dos orbitais ocupados para os orbitais que inicialmente não estavam ocupados durante as iterações SCF. No método Hartree-Fock, ao contrário da DFT, os orbitais ocupados são estabilizados em relação aos desocupados facilitando a convergência do cálculo.

Pequenos valores do parâmetro *MIXING* β (0,1), usado para criar o potencial da próxima iteração (equação 2.17), podem auxiliar na convergência do cálculo SCF.

$$V = (1 - \beta)V_{old} + \beta V_{new} \quad (2.17)$$

em que V_{old} é o potencial utilizado na matriz Kohn-Salm para gerar os novos orbitais, e estes, por sua vez, geram o novo potencial V_{new} .

O programa deMon¹⁷ tem um comando chamado SMEAR que distribui os elétrons em todos os orbitais que estiverem em uma determinada faixa de energia (usualmente 0,1 hartree) em torno do nível de Fermi, sendo que alguns orbitais ficam com elétrons fracionários. Esse procedimento evita que um orbital ocupado seja desestabilizado em relação a um orbital desocupado e torna o cálculo SCF mais estável. Embora este comando seja um artifício para forçar a convergência do método, a densidade eletrônica gerada a partir de um conjunto de orbitais cujo nível de Fermi seja degenerado será a mesma para ocupação inteira ou fracionária nos orbitais degenerados.

2.3 – DFTB

O método *Tight-binding* (TB) padrão teve origem com o trabalho de Slater e Koster, em 1954,²² com o objetivo de investigar a estrutura eletrônica de bandas de sólidos. No método padrão, os auto-estados de um sistema são expandidos em termos de uma base ortogonal de orbitais atômicos, e o operador Hamiltoniano é substituído por uma matriz Hamiltoniana parametrizada, onde os elementos da matriz são ajustados à estrutura eletrônica de um sistema de referência adequado. Contudo, o cálculo TB e seus resultados dependem da parametrização utilizada, e a transferibilidade dos parâmetros a diferentes

sistemas é muito limitada.³⁹ Com o intuito de evitar as dificuldades decorrentes da parametrização empírica, Seifert et al.⁴⁰ desenvolveram um método no qual as matrizes Hamiltoniana e superposição são calculados pela utilização da teoria do funcional de densidade via aproximação da densidade local (DFT-LDA) e algumas aproximações nas integrais.⁴⁰ Os orbitais Kohn-Sham são representados por uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). No método DFTB (*Density-Functional based tight-binding*), somente os elementos da matriz Hamiltoniana de dois centros são calculados, e a parte do potencial de repulsão de curto alcance precisa ser ajustada em relação a um cálculo LDA.

Atualmente, o método DFTB está implementado em três códigos computacionais: DFTB+,⁴¹ deMon⁴² e AMBER. Nosso grupo tem acesso aos programas DFTB+ e deMon.

2.3.1 – Método DFTB padrão

No formalismo do método DFTB, os orbitais Kohn-Sham de um elétron, ψ_i , são representados como uma combinação linear de orbitais atômicos:

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu}(r - R_{\alpha}) \quad (2.18)$$

com o núcleo α centrado em R_{α} . Os orbitais atômicos Φ_{μ} são determinados por cálculos auto-consistentes de átomos neutros. A partir desta aproximação, as equações Kohn-Sham podem ser transformadas em um problema secular:

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.19)$$

no qual os elementos das matrizes Hamiltoniana, H, e de superposição, S, são definidos como

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \Phi_{\mu} \left| \hat{T} + v_{KS}(r) \right| \Phi_{\nu} \right\rangle; \quad S_{\mu\nu} = \left\langle \Phi_{\mu} \left| \Phi_{\nu} \right\rangle \quad (2.20)$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham, v_{KS} (equação 2.10), é aproximado como a superposição de potenciais centrados em um átomo neutro, centro simétrico.

$$v_{KS}(r) \simeq v_{KS}^{\alpha}(r) \quad (2.21)$$

Esta aproximação para o potencial é consistente com a seguinte aproximação para os elementos da matriz Hamiltoniana:

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \left\langle \Phi_{\mu} \left| \hat{T} + v_{KS}^{\alpha}(r) + v_{KS}^{\beta}(r) \right| \Phi_{\nu} \right\rangle & \mu \in \{\alpha\}, \nu \in \{\beta\} \\ \left\langle \Phi_{\mu} \left| \hat{T} + v_{KS}^{\alpha}(r) \right| \Phi_{\nu} \right\rangle & \mu, \nu \in \{\alpha\} \end{cases} \quad (2.22)$$

A partir da equação 2.22, percebe-se que o potencial efetivo se torna um pseudopotencial para todos os átomos do sistema, exceto para os átomos aos quais pertencem Φ_{μ} e Φ_{ν} .

Ao cálculo do potencial atômico efetivo de um pseudoátomo neutro é adicionado um termo $(r/r_0)^n$ (equação 2.23), inicialmente utilizado por Eschrig et al.⁴³ com o intuito de melhorar o cálculo de estrutura de bandas através do método LCAO. Este termo força a densidade eletrônica evitar regiões distantes do núcleo, uma vez que a densidade do átomo livre é muito difusa (potencial de longa distância), resultando na compressão da densidade e do potencial efetivo comparados ao átomo livre.

$$v_{KS}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC} + \left(\frac{r}{r_0} \right)^n \quad (2.23)$$

O valor do parâmetro r_0 deve ser otimizado para gerar bons resultados, contudo, encontra-se na literatura^{39,40,44} que o valor entre $1,85 \times r_{cov}$ e $2 \times r_{cov}$ é uma boa escolha, sendo r_{cov} o raio covalente do átomo.

Baseando-se nas equações 2.21 e 2.22, os elementos da matriz Hamiltoniana são reescritos como,

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \mathcal{E}^{\text{átomo livre}} & \text{se } \mu = \nu \\ \left\langle \Phi_{\mu} \left| \hat{T} + v_{KS}^{\alpha}(r) + v_{KS}^{\beta}(r) \right| \Phi_{\nu} \right\rangle & \text{se } \alpha \neq \beta \\ 0 & \text{demais casos} \end{cases} \quad (2.24)$$

Os índices α e β indicam o átomo em que os orbitais atômicos e os potenciais estão centrados. Como pode ser visto, somente são tratados os elementos de dois centros da matriz Hamiltoniana. Os termos contendo mais de 2 centros são desprezados. Os autovalores de um átomo livre compõem os elementos da diagonal da matriz Hamiltoniana, garantindo o limite correto para átomos isolados.

Por considerar somente termos de dois centros, os elementos da matriz Hamiltoniana na DFTB dependem somente das distâncias interatômicas, e são calculados somente uma vez para cada par de átomos, utilizando-se a metodologia DFT e o funcional

de troca-correlação LDA. Os valores obtidos são alocados numa tabela, denominada tabela Slater-Koster. O mesmo ocorre para a matriz superposição.

A energia total calculada na DFTB, utilizando o potencial atômico efetivo é definida como uma aproximação:

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i n_i + \sum_{\alpha > \beta} U_{rep}(R_{\alpha\beta}) \quad (2.25)$$

em que $\varepsilon_i n_i$ representa a energia dos orbitais atômicos ocupados e $R_{\alpha\beta} = |R_\alpha - R_\beta|$. Na aproximação apresentada para a energia total na equação 2.25, todos os termos exceto a soma dos autovalores são escritos como um potencial de repulsão U_{rep} .^{10,44} O potencial repulsivo U_{rep} é um potencial de curta distância. Para o cálculo do potencial repulsivo, escolhe-se uma estrutura de referência, de preferência dímeros ou moléculas pequenas, e calculam-se duas curvas de energia total em função da distância de ligação. A primeira curva serve como referência e é calculada com um método DFT. A segunda curva é calculada utilizando a tabela obtida anteriormente, contendo a parte eletrônica para as integrais de dois centros DFTB (equação 2.26). Às diferenças entre as curvas geradas é ajustado um polinômio, o potencial de repulsão é obtido, e a tabela Slater-Koster finalizada. Para maiores detalhes sobre o processo de parametrização DFTB, sugere-se a leitura da tese de doutorado de Augusto Faria Oliveira.^A

$$U_{rep}(R_{\alpha\beta}) = \left\{ E_{LDA}^{SCF}(R_{\alpha\beta}) - \sum_i \varepsilon_i n_i(R_{\alpha\beta}) \right\}_{\text{estrut.ref.}} \quad (2.26)$$

2.3.2 – Correção de carga autoconsistente – SCC-DFTB

As aproximações feitas no método DFTB geram bons resultados para sistemas homonucleares ou que apresentem ligações covalentes fortes, p.e., fulerenos e nanotubos de carbono, WS₂.⁴⁵⁻⁴⁸ Para sistemas heteroatômicos com elementos de eletronegatividades similares, um balanço de cargas mais delicado deve ser considerado. Por esta razão, Elstner et al.^{49,50} desenvolveram um sistema com correção de cargas autoconsistente (SCC), que permite ao método DFTB a melhor descrição de sistemas heteronucleares, especialmente moléculas grandes.

^A Augusto Faria Oliveira, Investigação da Adsorção de As em minerais de alumínio através de uma nova abordagem baseada na Teoria do Funcional de Densidade, Tese de Doutorado, UFMG, 2008. <http://zeus.qui.ufmg.br/~duarteh/TesesDefendidas.html>

No método SCC-DFTB, um termo de correção de *Coulomb* de segunda ordem é adicionado à expressão da energia total:

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i n_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta Q_\alpha \Delta Q_\beta \gamma_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha>\beta} U_{rep}(R_{\alpha\beta}) \quad (2.27)$$

em que ΔQ_α é a carga centrada no átomo α calculada a partir da análise de população de Mulliken, como mostrado na equação 2.28. Nesta equação, Z_α é o número atômico do átomo α .

$$\Delta Q_\alpha = Q_\alpha + Z_\alpha = -\sum_i n_i \sum_{\mu,v \in \alpha} c_{\mu i} c_{v i} S_{\mu v} + Z_\alpha \quad (2.28)$$

O parâmetro $\gamma_{\alpha\beta}$ é um parâmetro relacionado com a dureza dos átomos, η_α , ou ao parâmetro de Hubbard U_α : $\gamma_{\alpha\beta} \approx I_\alpha - A_\alpha \approx 2\eta_\alpha \approx U_\alpha$, em que I_α corresponde a energia de ionização e A_α afinidade eletrônica do átomo α . Na DFT, este parâmetro é calculado como a segunda derivada da energia total de um átomo neutro em relação ao número de ocupação n_{HOMO} do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) (equação 2.29):

$$U_\alpha = \frac{\partial^2 E_\alpha^0}{\partial n_{HOMO}^2} = \frac{\partial \varepsilon_{HOMO}}{\partial n_{HOMO}} \quad (2.29)$$

A correção de Coulomb de segunda ordem leva a matriz Hamiltoniana modificada:

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_\gamma \Delta Q_\gamma (\gamma_{\alpha\gamma}(R_{\alpha\gamma}) + \gamma_{\beta\gamma}(R_{\beta\gamma})) \quad (2.30)$$

Os elementos $H_{\mu\nu}^0$ e $S_{\mu\nu}$ são idênticos aos das matrizes correspondentes no método DFTB padrão (equação 2.20). Uma vez que as cargas atômicas são dependentes da densidade ψ_i , necessita-se realizar um procedimento autoconsistente. Como no método DFTB padrão, o potencial repulsivo é determinado de acordo com a equação 2.26.

2.4 – Efeito do Solvente

Muitos processos químicos ocorrem em solução e o efeito do solvente nas propriedades elétricas, termodinâmicas e geométricas deve ser considerado para que o tratamento teórico de processos em fase condensada seja descrito de forma adequada. As moléculas do solvente sofrem polarização induzida ao se aproximarem de uma molécula de soluto. O solvente polarizado gera um campo elétrico ao redor da molécula de soluto,

chamado de campo de reação. Esse processo de solvatação envolve mudança nas estruturas do solvente e soluto.⁵¹

Para o tratamento das interações soluto-solvente, é conveniente adotar a definição de Ben-Naim para o processo de solvatação.⁵² De acordo com Bem-Naim,⁵² a solvatação de um soluto pode ser definida como um processo em que uma partícula do soluto é transferida de uma posição em fase gasosa para uma posição fixa em solução, à temperatura, pressão e composição química constantes.

A forma mais rigorosa de simular o efeito do solvente é a simulação de líquidos onde o soluto é envolvido por um grande número de moléculas de solvente.⁵³ A natureza dinâmica desse processo de solvatação pode ser descrita por técnicas de simulação como Monte Carlo e Dinâmica Molecular (DM).⁵⁴ O método Monte Carlo gera as configurações correspondentes ao ensemble desejado de maneira estocástica, e o método de dinâmica molecular gera configurações determinísticas através de trajetórias calculadas pelas equações clássicas do movimento.⁵⁵⁻⁵⁷ Como as posições das moléculas mudam com a dinâmica do sistema, é necessário levar em conta a natureza estatística do líquido.⁵⁴

As interações moleculares do sistema podem ser representadas em três diferentes níveis: (i) mecânica clássica pura (MM) (ii) mecânica quântica pura (QM) (iii) híbrido QM/MM⁵⁸.

As informações que podem ser retiradas de uma simulação MM estão restritas às características estruturais e sua qualidade depende do formalismo em que o campo de força foi baseado. O tratamento QM puro, *a priori*, é o mais rigoroso, porém não é aplicável a sistemas grandes devido à demanda computacional para tais simulações. A aproximação QM/MM define o soluto (ou a parte desejada) como QM e o restante do sistema é descrito pelo nível clássico MM. Neste caso, propriedades eletrônicas podem ser determinadas com uma precisão que depende do método QM adotado e de como as interações eletrostática entre as duas regiões são expressas.⁵⁸⁻⁶⁰

A utilização de um modelo que descreva o solvente como um meio contínuo pode ser vantajoso quando questões relacionadas à demanda computacional, o tipo de sistema estudado e a estimativa de energia livre de solvatação inviabilizam o tratamento do solvente de forma explícita. O número de graus de liberdade do sistema, por exemplo, é reduzido, viabilizando o cálculo computacional.

2.4.1- Modelo do Solvente Contínuo

O solvente no modelo contínuo é tratado como um meio contínuo homogêneo no qual o soluto está imerso, caracterizado por parâmetros macroscópicos, principalmente a

constante dielétrica. No modelo contínuo, as interações soluto-solvente são tratadas de forma quântica e descritas em termos de um campo de reação do solvente.⁶¹ O modelo formulado a partir da Mecânica Quântica (QM) é fundamentado na descrição de um sistema em equilíbrio químico e térmico, com um número infinito de moléculas a uma dada temperatura e pressão, cujas características são as típicas do estado líquido.⁶² Uma descrição física e matemática detalhada dos fundamentos teóricos do modelo contínuo do solvente podem ser encontradas nas referências.^{63,64} No presente texto, pretendemos mostrar, de forma sucinta, as idéias básicas que definem o modelo.

No modelo contínuo, o soluto é colocado no interior de uma cavidade contínua polarizável circundada por um dielétrico de constante (ϵ_{solv}). As interações entre o soluto e o solvente são consideradas através de um potencial \hat{V}_R que atua como uma perturbação no Hamiltoniano do soluto e representa o campo de reação do solvente (equação 2.31):

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}_R \quad (2.31)$$

Sendo \hat{H}^0 e \hat{H} os Hamiltonianos do soluto no vácuo e em solução, respectivamente. A equação de Schrödinger é dada por (equação 2.32).

$$\left[\hat{H}^0 + \hat{V}_R \right] \Psi = E \Psi \quad (2.32)$$

As informações relevantes sobre o efeito do solvente no soluto estão contidas nos autovalores E e nas autofunções Ψ .

Diversos métodos vêm sendo desenvolvidos, ao longo do tempo, para o modelo de solvente contínuo^{58,61,65-74} e suas principais diferenças estão relacionadas com (i) a representação do campo de reação do solvente (\hat{V}_R) (ii) as condições de contorno entre soluto-solvente (iii) a descrição da distribuição de carga do soluto.^{51,59}

Dentre os diversos métodos para o modelo do solvente contínuo, será dado enfoque neste texto ao Método do Contínuo Polarizável (PCM), por ter sido utilizado durante os estudos realizados e apresentados neste trabalho em capítulos posteriores.

O método PCM (*Polarizable Continuum Method*) é um dos modelos do solvente contínuo mais difundido e utilizado, e este fato deve-se, principalmente, a sua aplicabilidade e precisão.^{61,67,75-78} O PCM⁷⁹ foi baseado na aproximação de cargas aparentes (ASC - *Apparent Surface Charges*) ou método dos elementos de fronteira (BEM - *Boundary Elements Method*). Esse método⁶⁷ define o potencial V_R como o potencial eletrostático gerado pelo solvente na presença do soluto, Φ^σ , que pode ser descrito em

qualquer ponto do espaço em termos de uma distribuição de cargas aparente, σ , espalhada sobre a superfície Σ da cavidade do soluto.

A distribuição de cargas σ , que aparece na região de limite entre soluto e solvente, pode ser expressa em termos da diferença dos respectivos vetores de polarização (equações 2.33 e 2.34):

$$\sigma = -\vec{P} \cdot \vec{n} \quad (2.33)$$

$$\vec{P} = -\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \nabla \Phi \quad (2.34)$$

em que \vec{n} um vetor unitário normal à superfície.

O potencial eletrostático é composto por duas contribuições: a primeira, Φ_M , devido à presença de uma distribuição de cargas do soluto M, e a segunda, Φ^σ , gerada pelo dielétrico polarizado, e pode ser escrito como (equações 2.35 e 2.36):

$$\sigma = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \frac{\partial (\Phi_M - \Phi^\sigma)}{\partial \vec{n}} \quad (2.35)$$

sendo

$$\Phi^\sigma(\vec{r}) = \int_{\Sigma} \frac{\sigma(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} d^2\vec{s} \quad (2.36)$$

onde ε é a constante dielétrica e \vec{s} o vetor que define o ponto na superfície Σ .

O formalismo ASC possui uma grande vantagem, pois, por ter a distribuição de cargas σ confinada em uma superfície permite a solução numérica 2D do termo eletrostático. Esta aproximação consiste na divisão da superfície da cavidade Σ em um número apropriado de elementos (chamados *tesserae*), com uma área ΔS_k e carga q_k (equação 2.37) em pontos \vec{s}_k .

$$q_k = \Delta S_k \sigma(\vec{s}_k) \quad (2.37)$$

Desta forma Φ^σ pode ser reescrita (equação 2.38)

$$\Phi^\sigma(\vec{r}) = \sum_k \frac{q_k}{|\vec{r} - \vec{s}_k|} \quad (2.38)$$

No PCM, a cavidade é construída utilizando a superposição de esferas atômicas centradas nos átomos ou em grupos atômicos, cujos raios são funções dos seus raios de van der Waals. A Figura 2.1 mostra uma molécula de formaldeído em uma cavidade deste tipo, imersa no contínuo dielétrico.

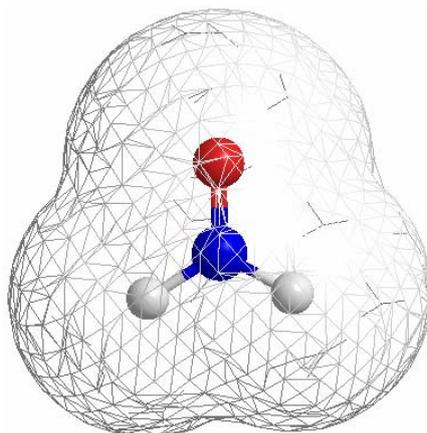


Figura 2.1 – Molécula de formaldeído imersa em uma cavidade de esferas superpostas, indicando a superfície acessível ao solvente (água).

Vários tipos de raios podem ser usados: este é um parâmetro muito importante, pois energias e propriedades calculadas dependem do tamanho desta cavidade⁶⁸. Na cavidade conhecida como UAHF (*United Atom Hartree-Fock*)^{66,68,78}, a superfície de van der Waals é construída por esferas centradas nos átomos pesados (os átomos de hidrogênio ligados a estes são incluídos nesta mesma esfera) e os raios das esferas são ajustados de acordo com o número atômico, a carga e a hibridação do átomo. Em seguida, a cavidade é suavizada pela adição de mais esferas, não centradas nos átomos do soluto, para aproximar as partes excluídas da superfície da cavidade.

Após a definição das esferas, a superfície é mapeada com os pequenos elementos (*tesserae*) usados para calcular a superfície como somas finitas. As *tesserae* são definidas pela inserção de um poliedro em cada esfera e sua projeção nas faces da superfície. O tamanho de cada *tesserae* pode ser escolhido de acordo com as dimensões do soluto, sendo considerado razoável *tesserae* com área de $0,4 \text{ \AA}^2$. Uma estratégia utilizada na implementação destes elementos é o GEPOL⁸⁰ que subdivide cada esfera em 60 *tesserae* e somente as esferas recobrindo a superfície exposta ao solvente são consideradas.

As cargas de polarização originam-se do potencial eletrostático. No entanto, não conhecemos o potencial eletrostático, e dessa forma, não é possível determinar diretamente as cargas de superfície. Ao mesmo tempo em que as cargas de polarização geram o potencial eletrostático, elas dependem dele para serem obtidas. Um impasse é formado e para resolvê-lo é preciso uma abordagem iterativa e autoconsistente. O que conhecemos *a priori* são as cargas do soluto e elas são usadas para obter um potencial eletrostático inicial. Este potencial é usado para obter uma aproximação às cargas de polarização. Este processo

é repetido até que as cargas e o potencial eletrostático convirjam. Desta forma, a contribuição do termo eletrostático é calculada (ΔG^{ele}).

A energia livre de solvatação, ΔG^{solv} , é definida como o trabalho reversível gasto na transferência do soluto da fase gasosa para solução. De acordo com esta definição, ΔG^{solv} incorpora as contribuições da energia livre relacionadas às interações soluto-solvente e às contribuições resultantes das mudanças de soluto e solvente devido ao processo de solvatação.⁵¹ A energia livre de solvatação pode ser determinada através da adição de diversas contribuições, e geralmente o processo de solvatação é dividido em três diferentes etapas: o termo eletrostático (ΔG^{ele}), o termo de cavitação (ΔG^{cav}) e o termo de dispersão-repulsão (ΔG^{vdw}).⁵¹

A primeira contribuição representa o trabalho gasto para gerar a distribuição de cargas do soluto em solução. A contribuição eletrostática inclui o ganho de energia devido à interação eletrostática entre as moléculas de soluto e solvente, além do trabalho necessário para gerar o campo de reação do solvente induzido pela distribuição de cargas do soluto. A nuvem eletrônica molecular não é rígida e sofre deformação na presença das cargas de polarização do dielétrico.

Os dois termos restantes, cavitação e dispersão-repulsão, são considerados contribuições não-eletrostáticas. A segunda contribuição é referente à formação de uma cavidade grande o suficiente para acomodar o soluto dentro do solvente. E a terceira inclui todas as interações não eletrostáticas (van der Waals) na solução.⁵¹ A inclusão de um quarto termo foi proposta recentemente a fim de considerar os efeitos de ligação de hidrogênio (ΔG^{H-bond}), sendo que ela se aplica somente ao tratamento explícito do solvente.⁵⁸

O ΔG^{ele} é calculado através da diferença indicada na equação 2.39:

$$\Delta G^{ele} = \left\langle \Psi^{sol} \left| \widehat{H}^0 + \frac{1}{2} \widehat{V}_R \right| \Psi^{sol} \right\rangle - \left\langle \Psi^0 \left| \widehat{H}^0 \right| \Psi^0 \right\rangle \quad (2.39)$$

Onde Ψ^{sol} e Ψ^0 são as funções de onda do soluto em solução e em fase gasosa, respectivamente, H^0 é o Hamiltoniano do soluto, V_R é o potencial de interação das cargas de polarização do dielétrico em cada elétron e núcleo do soluto. O primeiro termo da equação 2.39 refere-se à interação do soluto com o dielétrico e o segundo termo refere-se à energia do soluto em fase gasosa.

O ΔG^{cav} é calculado como uma soma sobre todas as esferas que formam a cavidade:

$$\Delta G^{cav} = \sum_i^{\text{esferas}} \frac{A_i}{4\pi R_i^2} G^{HS} \quad (2.40)$$

em que R_i o raio da i -ésima esfera, e G^{HS} a energia de cavitação para uma esfera de raio R_i , A_i a área da porção da esfera que está exposta ao solvente. Logo, $A_i / 4\pi R_i^2$ é a medida da fração de uma esfera que está exposta ao solvente.

ΔG^{vdw} é obtido usando uma relação linear que também depende da superfície do soluto exposta ao solvente:

$$\Delta G^{vdw} = \sum_{i=1}^N \xi_i S_i \quad (2.41)$$

Onde ξ_i refere-se a dureza do átomo i , determinada através de dados experimentais, e S_i é superfície do soluto exposta ao solvente.

2.4.2 - Modelo da supermolécula

No modelo contínuo, o solvente é representado como um dielétrico contínuo enquanto o soluto é tratado utilizando um método quântico. Para melhorar a descrição do sistema, a primeira esfera de hidratação pode ser tratada quanticamente, como ocorre no caso de íons metálicos, em que moléculas de água são adicionadas a fim de reproduzir o ambiente de coordenação. Porém, em muitos casos, são acrescentadas moléculas de água em uma segunda esfera de solvatação^{75,77,81,82} de forma a incluir efeitos associados à interação soluto-solvente, como ligações de hidrogênio. Esta aproximação é conhecida como modelo da supermolécula, sendo uma associação de modelo discreto (esferas de solvatação explícitas) e contínuo.

Apesar de levar em conta efeitos importantes, como ligações de hidrogênio, o modelo da supermolécula pode ser tendencioso, pois o comportamento dinâmico do solvente não é considerado. Dependendo da forma que as moléculas de água são posicionadas, voltadas para um local rico ou pobre em ligações de hidrogênio, e otimizadas, as distâncias de ligações sofrem acréscimo ou decréscimo.

Na hidratação de íons metálicos, a utilização da primeira esfera de coordenação explícita é plausível, devido a formação de ligações químicas íon metálico-água e à estabilização devido ao campo ligante. No entanto, a estrutura em fase gasosa contendo uma segunda camada de solvatação não representa a média das estruturas encontradas na fase líquida.

2.4.3 – Cálculo da energia de solvatação de sistemas de camada aberta.

Durante a realização deste trabalho, o método UAHF/PCM foi aplicado a sistemas contendo metais de transição. Os metais de transição estudados, exceto o íon Zn^{2+} , possuem os orbitais 3d parcialmente ocupados, podendo apresentar diferentes multiplicidades de spin, sendo por isso, considerados espécies de camada aberta.

O método Hartree-Fock é muito sensível à contaminação de spin da função de onda quando espécies de camada aberta são consideradas. A contaminação de spin da função de onda por estados excitados de mais alta energia pode levar a sua deformação, tornando o cálculo da energia de solvatação inconsistente. Para contornar este problema, utilizamos o método Hartree-Fock restrito para camada aberta (ROHF –Restricted Open Shell Hartree-Fock).

2.5 – Referências Bibliográficas:

- (1) Bengu, E.; Marks, L. D.; Ovali, R. V.; Gulseren, O. *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 1484-1489.
- (2) Calaminici, P. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 253-257.
- (3) de Noronha, A. L. O.; Duarte, H. A. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1708-1716.
- (4) Haunschild, R.; Frenking, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2145-2155.
- (5) Jug, K.; Zimmermann, B.; Calaminici, P.; Koster, A. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4497-4507.
- (6) Ladeira, A. C. Q.; Ciminelli, V. S. T.; Duarte, H. A.; Alves, M. C. M.; Ramos, A. Y. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 1211-1217.
- (7) Resta, A.; Gustafson, J.; Westerstrom, R.; Mikkelsen, A.; Lundgren, E.; Andersen, J. N.; Yang, M. M.; Ma, X. F.; Bao, X. H.; Li, W. X. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 3057-3063.
- (8) Filho, R.; de Moura, E. M.; de Souza, A. A.; Rocha, W. R. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2007**, *816*, 77-84.
- (9) Silva, V. D.; Dias, R. P.; Rocha, W. R. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *439*, 69-75.
- (10) Seifert, G. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5609-5613.
- (11) Parr; Yang *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford Publishers, 1988.
- (12) Chermette, H. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 129-154.
- (13) Levy, M. *Phys. Rev. A* **1982**, *26*, 1200-1208.
- (14) Duarte, H. A. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 501-508.
- (15) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B864-&.
- (16) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133-&.
- (17) *Program deMon 2004 - Version 1.1.0 exp, Aug. 2004*; Koester, A. M.; Flores, R.; Geudtner, G.; Goursot, A.; Heine, T.; Patchkovskii, S.; Reveles, J. U.; Vela, A.; Salahub, D.; 2004
- (18) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: New York, 2001.
- (19) Sambe, H.; Felton, R. H. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *61*, 69-74.

- (20) Dunlap, B. I.; Connolly, J. W. D.; Sabin, J. R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3396-3402.
- (21) Koester, A. M.; Flores-Moreno, R.; Reveles, J. U. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 681-690.
- (22) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385-390.
- (23) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- (24) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 2786-2788.
- (25) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- (26) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- (27) Perdew, J. P.; Yue, W. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800-8802.
- (28) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- (29) Salahub, D. R. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1986**, *191*, 21-PHYS.
- (30) Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560-571.
- (31) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- (32) Broyden, C. G. *Math. Comp.* **1970**, *24*, 365-&.
- (33) Fletcher, R. *Comp. J.* **1970**, *13*, 317-&.
- (34) Goldfarb, D. *Math. Comp.* **1970**, *24*, 23-&.
- (35) Shanno, D. F.; Weil, R. L. *Comm. ACM* **1972**, *15*, 542-&.
- (36) Niu, S. Q.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353-405.
- (37) McQuarrie, D. A. *Quantum chemistry*; University Science Books: California, 1983.
- (38) Dunlap, B. I. *Phys. Rev. A* **1982**, *25*, 2847-2849.
- (39) Frauenheim, T.; Seifert, G.; Elstner, M.; Hajnal, Z.; Jungnickel, G.; Porezag, D.; Suhai, S.; Scholz, R. *Phys. Status Solidi B* **2000**, *217*, 41-62.
- (40) Porezag, D.; Frauenheim, T.; Kohler, T.; Seifert, G.; Kaschner, R. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 12947-12957.
- (41) <http://www.dftb-plus.info/>.
- (42) *deMon2k*; Köster, A. M.; Calaminici, P.; Casida, M. E.; Flores-Moreno, R.; Geudtner, G.; Goursot, A.; Heine, T.; Ipatov, A.; Janetzko, F.; Campo, J. M. d.; Patchkovskii, S.; Reveles, J. U.; Salahub, D. R.; Vela, A.; deMon developers; 2006
- (43) Eschrig, H.; Berget, I. *The optimized LCAO Method and Electronic Structure of Extended Systems*; Akademie-Verlag: Berlin, 1988.
- (44) Seifert, G.; Porezag, D.; Frauenheim, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 185-192.
- (45) Heine, T.; Buhl, M.; Fowler, P. W.; Seifert, G. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 373-380.
- (46) Seifert, G.; Frauenheim, T. *Journal of the Korean Physical Society* **2000**, *37*, 89-92.
- (47) Seifert, G.; Terrones, H.; Terrones, M.; Jungnickel, G.; Frauenheim, T. *Solid State Commun.* **2000**, *114*, 245-248.
- (48) Seifert, G.; Terrones, H.; Terrones, M.; Jungnickel, G.; Frauenheim, T. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 146-149.
- (49) Elstner, M.; Frauenheim, T.; Kaxiras, E.; Seifert, G.; Suhai, S. *Phys. Status Solidi B* **2000**, *217*, 357-376.
- (50) Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Seifert, G. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260-7268.
- (51) Orozco, M.; Luque, F. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4187-4225.

- (52) Ben-Naim, A. *Solvation Thermodynamics*; Plenum Press: New York, 1987.
- (53) Lima, M. C. P.; Coutinho, K.; Canuto, S.; Rocha, W. R. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7253-7261.
- (54) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: New York, 1987.
- (55) Fonseca, T. L.; Coutinho, K.; Canuto, S. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*.
- (56) Fonseca, T. L.; Coutinho, K.; Canuto, S. *Chem. Phys.* **2008**, *349*, 109-114.
- (57) Mata, R. A.; Cabral, B. J. C.; Millot, C.; Coutinho, K.; Canuto, S. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*.
- (58) Marten, B.; Kim, K.; Cortis, C.; Friesner, R. A.; Murphy, R. B.; Ringnalda, M. N.; Sitkoff, D.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11775-11788.
- (59) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2161-2200.
- (60) Georg, H. C.; Canuto, S. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Morgon, N. H., Coutinho, K., (Eds.); Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007.
- (61) Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032-3041.
- (62) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3093.
- (63) Pliego Jr., J. R. *Química Nova* **2006**, *29*, 535-42.
- (64) *Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications*; Mennucci, B.; Cammi, R., (Eds.); John Wiley & Sons: Chichester, 2007.
- (65) Bandyopadhyay, P.; Gordon, M. S.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5023-5032.
- (66) Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327-335.
- (67) Cossi, M.; Barone, V.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253-260.
- (68) Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43-54.
- (69) Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117-129.
- (70) Pomelli, C. S.; Tomasi, J.; Barone, V. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 446-451.
- (71) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cancès, E. *J. Mol. Struct.-Theochem* **1999**, *464*, 211-226.
- (72) Vreven, T.; Mennucci, B.; da Silva, C. O.; Morokuma, K.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 62-72.
- (73) Wong, M. W.; Frisch, M. J.; Wiberg, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4776-4782.
- (74) Wong, M. W.; Wiberg, K. B.; Frisch, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1645-1652.
- (75) Aleman, C. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 461-470.
- (76) Aleman, C.; Galembeck, S. E. *Chem. Phys.* **1998**, *232*, 151-159.
- (77) Pratuangdejkul, J.; Nosoongnoen, W.; Guerin, G. A.; Loric, S.; Conti, M.; Launay, J. M.; Manivet, P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 538-544.
- (78) Schuurmann, G.; Cossi, M.; Barone, V.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6706-6712.
- (79) Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027-2094.
- (80) Pomelli, C. S.; Tomasi, J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 34-43.
- (81) Kubicki, J. D. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8756-8762.
- (82) Li, J.; Fisher, C. L.; Chen, J. L.; Bashford, D.; Noodleman, L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4694-4702.

Capítulo 3

Estudo teórico da hidrólise dos íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II) em solução aquosa

3.1 – Introdução

Os íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II) possuem uma grande importância em diferentes processos relacionados ao meio ambiente,¹⁻⁴ sistemas biológicos⁵ e catálise.⁶ No meio ambiente, o íon Mn(II) desempenha um importante papel regulando o ciclo do manganês em águas subterrâneas. Além disso, ele também está envolvido em muitos processos importantes de oxiredução no meio ambiente.^{3,7}

Os íons Fe(III) e Fe(II) são agentes fundamentais no processo de oxidação em solução aquosa da pirita, mineral composto de sulfeto de ferro (II). Sabe-se que o processo de oxidação é maximizado para valores altos de pH e na presença de íons Fe(III) e carbonatos. Contudo, o mecanismo de oxidação da pirita ainda não é bem compreendido.^{1,6,8-10} Os íons Fe(III) agem como catalisadores no processo de oxidação.^{1,6} No entanto, o pH da solução influencia decisivamente a espécie que predomina no meio durante o processo catalítico. As espécies predominantes em meio ácido e básico serão diferentes, pois os íons Fe(III) e Fe(II) formam diferentes produtos de hidrólise em solução aquosa à medida que o valor do pH aumenta. O íon Mn(II) também está envolvido em muitos processos importantes de oxiredução no meio ambiente.^{3,7} Desta forma, faz-se necessário definir as espécies de hidrólise dos íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II) predominantes em solução aquosa para melhor compreender os mecanismos de oxidação e redução que ocorrem no meio.

Os processos de hidrólise e hidratação de íons metálicos em solução aquosa apresentam grande importância na sua especiação química e, conseqüentemente, na reatividade e mobilidade dos íons no ambiente aquático. No entanto, a determinação das estruturas moleculares dos diferentes produtos de hidratação e hidrólise de íons metálicos ainda é um desafio para os químicos experimentais. As diversas espécies presentes em solução podem ser estimadas a partir de propriedades termodinâmicas dos vários reagentes, intermediários e produtos. Suas constantes de estabilidade são obtidas a partir de balanços de carga e de massa, sendo utilizadas na análise de distribuição das espécies em função do

pH do meio. No entanto, a partir das constantes de estabilidade disponíveis não é possível saber a estrutura ou a configuração eletrônica de uma determinada espécie. Além disso, muitas vezes, é difícil determinar as estruturas moleculares de produtos de hidrólise devido às baixas concentrações das espécies solúveis e coexistência de várias espécies na mesma faixa de pH.

Neste contexto, a química teórica pode atuar como uma ferramenta útil no estudo da hidrólise e hidratação de íons metálicos, contribuindo para a definição das espécies presentes no meio. Cálculos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) têm sido aplicados com sucesso no estudo de íons metálicos em solução.¹¹⁻¹³ A maioria dos trabalhos teóricos já realizados aborda somente os íons hidratados^{11,12} e poucos estudos contemplam as espécies hidroxiladas,¹³ que podem existir no meio em ampla faixa de pH.

3.1 - Reações de hidrólise e estimativa teórica para as constantes de formação em solução aquosa.

Os íons metálicos em meio aquoso têm, em sua primeira esfera de coordenação, moléculas do solvente agindo como ligantes. A presença de moléculas de água coordenando o íon metálico é atribuída às interações íon-água serem fortes além da estabilização devido ao campo cristalino. Em complexos metálicos hidratados, principalmente aqueles com carga mais alta, moléculas de água ligadas ao centro metálico perdem prótons formando hidroxilas.

Os complexos hexaaquaferro(III), hexaaquaferro(II) e hexaaquamanganes(II) são considerados ácidos de Brønsted-Lowry, que se desprotonam em solução aquosa formando espécies hidroxiladas. Nestes casos, as reações de hidrólise são vistas como reações de desprotonação. A estimativa precisa para as energias destas reações requer a descrição correta das espécies envolvidas, isto é, íons metálicos e o próton liberado.

No caso de reações de desprotonação, o tratamento teórico do próton H^+ solvatado permanece um desafio, ainda que o simples modelo H_3O^+ funcione razoavelmente bem.^{14,15} Na maioria dos trabalhos teóricos em que são apresentados resultados para as constantes de desprotonação – pK_a – os sistemas estudados são bem comportados, isto é, camada fechada, como ácidos carboxílicos¹⁵⁻²⁰ e sistemas orgânicos.^{14,21-25} Desta forma, observa-se uma necessidade acerca de estudos que evidenciem a capacidade e confiabilidade no cálculo de pK_a de sistemas de camada aberta, sendo que a maioria dos trabalhos teóricos já realizados para os íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II) contemplam somente os íons hidratados,^{11,12,26-31} e poucos trabalhos abordam a hidrólise destes íons em fase gasosa e solução aquosa.^{13,32-34}

Rustad et al.³⁴ mostraram que as energias de hidrólise calculadas utilizando a metodologia DFT para uma série de íons trivalentes, dentre eles o íon Fe(III), correlaciona-se adequadamente com os valores experimentais para o primeiro pK_a , embora seu estudo tenha sido apenas no estado gasoso.

Kubicki³² desenvolveu um estudo para sucessivas reações de desprotonação mostrando que as energias das reações correlacionam adequadamente com os valores experimentais de pK_a , seguindo um mesmo comportamento para os cátions Al^{3+} , Fe^{3+} e Si^{4+} . Essa correlação adequada é mostrada pelo autor através da linearidade obtida no gráfico da energia livre de hidrólise em função de $\ln(K_a)$ experimental. A inclinação da reta fornece a temperatura do sistema, de acordo com a relação termodinâmica $\Delta G = -RT \ln(K_a)$. Porém, para a hidrólise do Fe^{3+} , a inclinação da reta obtida corresponde a uma temperatura de 481 K, que é muito alta. Este valor corresponde, por exemplo, a um erro de 50 kcal.mol^{-1} na quarta constante de hidrólise do Fe(III) ($-\log(\beta) = 21,6$). Kubicki³² apontou quatro fatores para justificar esta divergência encontrada: (i) método computacional utilizado seria inadequado; (ii) as estruturas propostas não refletiriam as espécies de Fe^{3+} em solução aquosa; (iii) Fe^{3+} poderia formar outros complexos em solução; (iv) incerteza nas constantes usadas.

Li et al.³³ realizaram um estudo teórico para a reação da primeira hidrólise dos íons Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} utilizando a metodologia DFT e um modelo do dielétrico contínuo para o solvente. Os autores usaram dois modelos de cluster diferentes para descrever os sistemas metálicos: (i) um modelo de cluster envolvendo 6 moléculas de água na primeira esfera de coordenação e (ii) um modelo contendo mais 12 moléculas de água numa segunda esfera de coordenação, num total de 18 moléculas de água tratadas explicitamente. De acordo com os autores, os valores de pK_a calculados se aproximam dos dados experimentais quando o segundo modelo é utilizado. Por exemplo, no caso do Fe^{3+} , o valor do pK_a calculado é igual a -10,5 e -4,0 utilizando, respectivamente, o primeiro e o segundo modelo, sendo que o valor experimental é igual a 2,0.

No primeiro modelo, as moléculas de água estão ligadas ao centro metálico e são estabilizadas. Contudo, as moléculas de água na segunda esfera de coordenação estão arranjadas estrategicamente levando à maximização das ligações de hidrogênio.

Neste contexto, no presente trabalho, foi utilizado o modelo contendo moléculas de água somente na primeira esfera de coordenação para o estudo da hidrólise dos íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II) em solução aquosa. Neste trabalho foram contempladas todas as

possíveis estruturas e multiplicidades de spin dos diferentes produtos mononucleares da hidrólise através de cálculos DFT. Após definir as espécies mais estáveis, as constantes de equilíbrio para as reações de desprotonação foram estimadas, utilizando a combinação das metodologias DFT e UAHF/PCM, o que resultou em uma boa concordância entre valores experimentais e calculados. Desta forma, foram obtidas informações importantes sobre a estrutura eletrônica e geométrica das espécies estudadas. A capacidade de descrição do processo de hidrólise de cátions em solução aquosa através da abordagem teórica escolhida será discutida brevemente nas considerações finais.

3.2 – Abordagem Computacional

Inicialmente, todas as estruturas dos complexos $[\text{Fe}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_x]^{3-y}$ ($y=0-4$, $x=6-0$) para Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_x]^{2-y}$ ($y=0-3$, $x=6-0$) para Fe^{2+} e $[\text{Mn}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_x]^{2-y}$ ($y=0-4$, $x=6-0$) para Mn^{2+} foram estudadas utilizando o método DFT, implementado no programa deMon.³⁵ A primeira esfera de coordenação dos íons foi completamente preenchida com moléculas de água, sendo o número de coordenação de todas as espécies iguais a 6, como mostrado nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3. As diferentes multiplicidades de spin resultantes da ocupação parcial dos orbitais d dos íons $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$, $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$ e $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$ foram contempladas. Nesta primeira etapa, devido ao grande número de cálculos realizados para a definição das espécies mais estáveis, os dados energéticos foram obtidos utilizando o funcional de troca-correlação BP86 e a função de base DZVP2. Em seguida as funções de base (TZVP e A-PVTZ) e o funcional de troca-correlação (PBE) foram utilizados para as espécies definidas como mais estáveis. Todas as estruturas foram caracterizadas como mínimos na Superfície de Energia Potencial (PES) através da análise das frequências harmônicas.

As energias de solvatação foram calculadas utilizando o modelo PCM, implementado no programa Gaussian 03.³⁶ Como descrito por Saracino et al.,²⁰ para a determinação da energia de solvatação, foi utilizado o raio UAHF (*United Atoms Hartree-Fock*), cálculo no ponto, com o método ROHF/6-31+G(d,p).

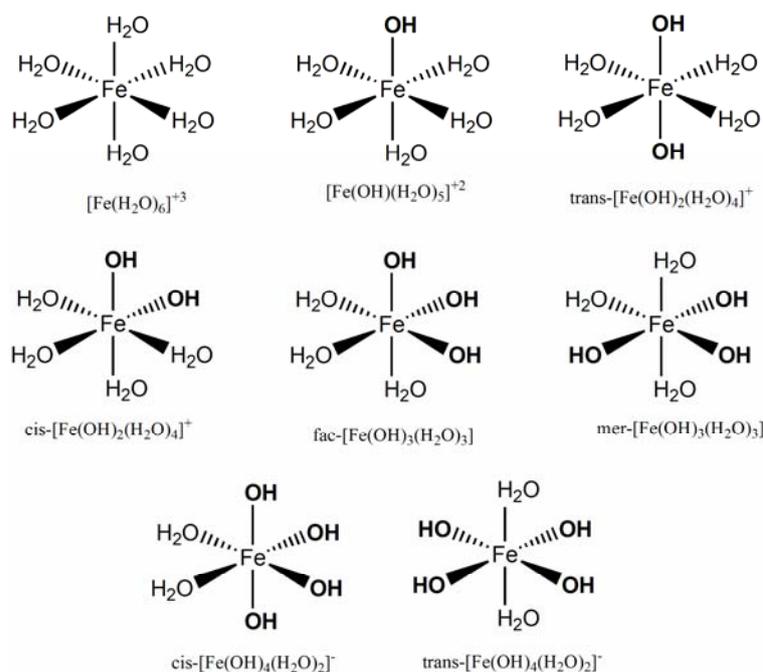


Figura 3.1 – Estruturas iniciais utilizadas para o íon Fe(III).

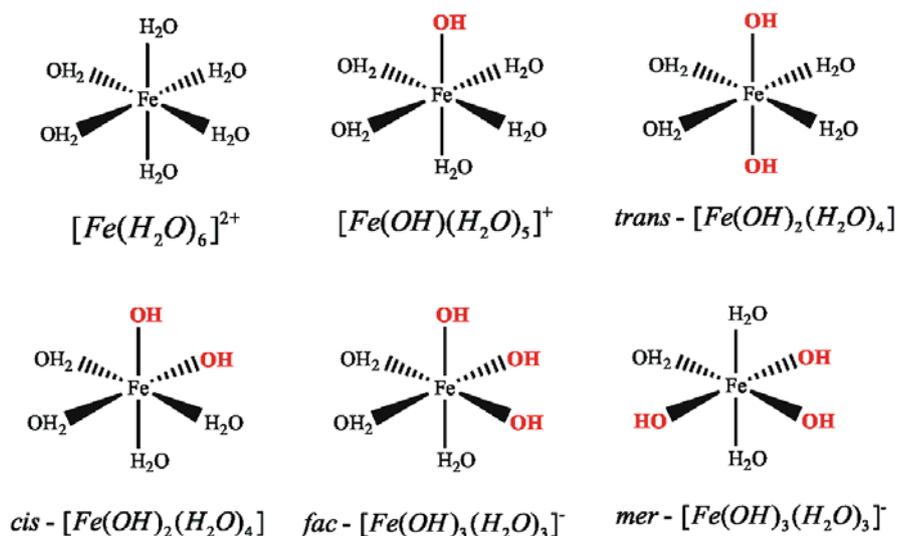


Figura 3.2 – Estruturas iniciais utilizadas para o íon Fe(II).

Estudos prévios realizados no período do mestrado³⁷ mostraram que, para sistemas de camada aberta, é importante assegurar que a função de onda final está livre de contaminação de spin, o que pode interferir no valor da energia de solvatação. Desta forma, neste trabalho foi utilizado o método Hartree-Fock restrito para camada aberta (ROHF).

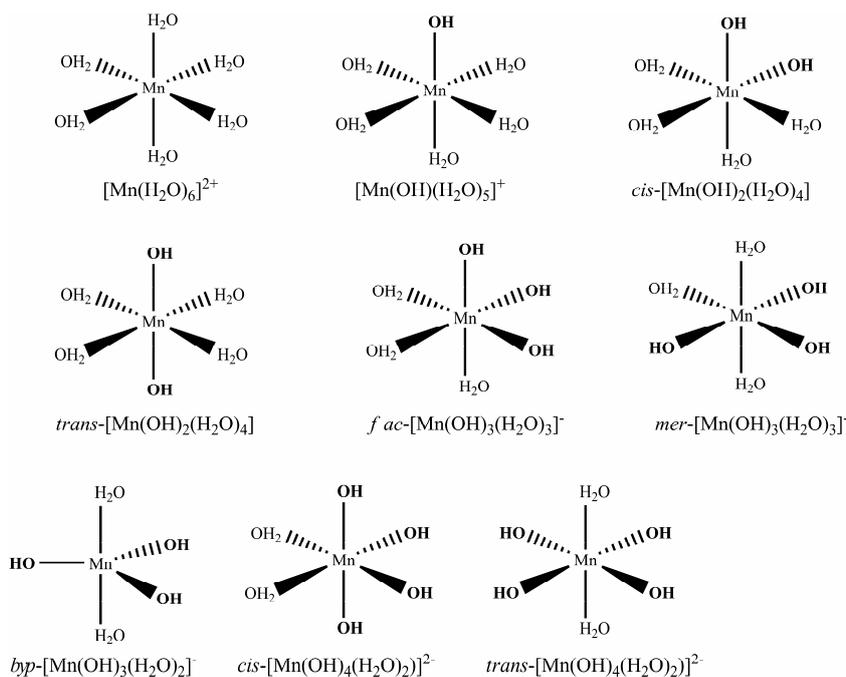


Figura 3.3 – Estruturas iniciais utilizadas para o íon Mn(II).

A energia livre de Gibbs, que é um parâmetro de espontaneidade à pressão constante, pode ser calculada para as reações de hidrólise de acordo com o ciclo termodinâmico mostrado na Figura 3.4.

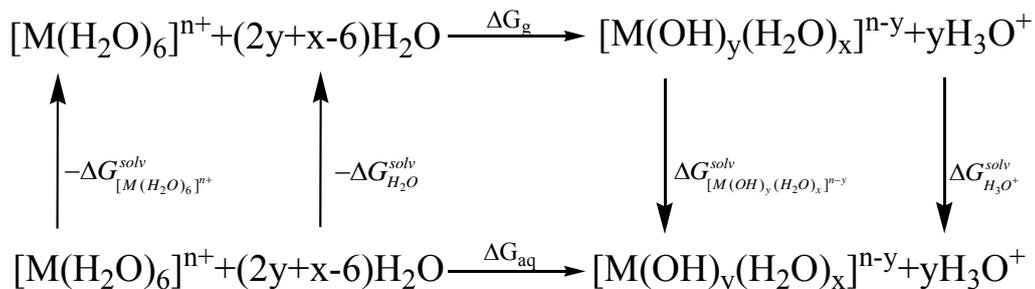


Figura 3.4 – Ciclo termodinâmico utilizado para estimar as energias das reações de hidrólise dos íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II).

A energia livre de Gibbs para as reações de hidrólise em solução aquosa é dada pela equação 3.1. Esses valores calculados precisam ser corrigidos para serem comparados com os valores experimentais. As moléculas de água atuam como espécies solvatadas (soluto) e solvente nas reações de hidrólise propostas no ciclo termodinâmico acima, porém, nos experimentos elas não podem ser distinguidas das moléculas de água na

solução. A concentração da água em solução aquosa, a 298 K, é igual a $55,5 \text{ mol.L}^{-1}$, o que equivale a uma correção de $nRT\ln[\text{H}_2\text{O}]$ na energia livre de solvatação calculada via ciclo termodinâmico.³⁸

$$\Delta G_{\text{aq}}^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{term}} + \Delta(\Delta G^{\text{solv}}) - nRT\ln([\text{H}_2\text{O}]) \quad (3.1)$$

Na equação 3.1, a energia livre das reações em solução aquosa ($\Delta G_{\text{aq}}^{\text{tot}}$) foi separada nas contribuições: ΔE^{ele} (energia eletrônico-nuclear no estado gasoso), ΔG^{term} (contribuição térmica incluindo energia do ponto zero), $\Delta(\Delta G^{\text{solv}})$ (energia de solvatação). A contribuição térmica em fase gasosa foi calculada a 298 K dentro do formalismo canônico.³⁹ As frequências harmônicas calculadas foram utilizadas para estimar a energia de correção do ponto zero (ZPE).

3.3 – Resultados e discussões

3.3.1-Análise estrutural e energética para o íon Fe(III)^A



O complexo hexaaquaferro(III) tem sido extensivamente abordado em estudos teóricos e experimentais^{11,12,26,27,29,34,40-43}. De acordo com a Teoria do Campo Cristalino (TCC), a geometria octaédrica com ligante de campo fraco (H_2O) resulta na quebra de degenerescência dos orbitais d, e o estado fundamental sexteto tem a configuração eletrônica de valência $t_{2g}^3 e_g^2$.

A distância experimental Fe-O determinada por diferentes métodos varia de 1,97 a 2,5 Å^{29,34,42,43}. De acordo com os diversos experimentos discutidos no artigo de revisão⁴³ de Ohtaki e Radnai, essa distância está na faixa de 2,01 a 2,05 Å. A estrutura obtida por nós após a otimização de geometria é mostrada na Figura 3.5. A distância de ligação Fe-O encontrada foi igual a 2,067 Å no nível de cálculo PBE/TZVP, podendo ser comparado com o resultado obtido por Harris et al.¹¹ igual a 2,08 Å no nível de cálculo BPW91/A-PVTZ. Estes resultados sugerem que em sistemas onde a correlação eletrônica é importante as distâncias de ligação Fe-O podem variar 0,02 Å dependendo do funcional de troca-correlação utilizado. A distância Fe-O obtida¹¹ para o nível UMP2/A-PVTZ é igual a 2,06 Å.

^A Trabalho publicado no *J.Phys.Chem. A*, **2006**,110,7713-7718.

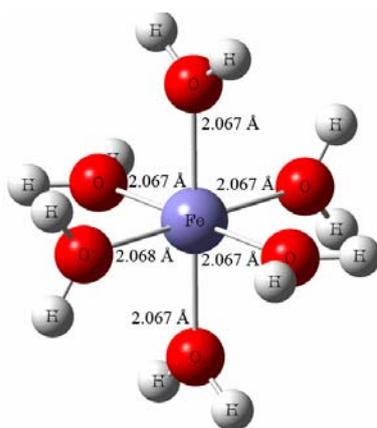


Figura 3.5 – Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, com as distâncias de ligação Fe-O indicadas em Å.

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores para as energias relativas das diferentes multiplicidades de spin estudadas, sendo que a energia relativa correspondente à multiplicidade de spin sexteto é 15,8 e 20,3 kcal.mol⁻¹ mais estável que o duplete e quarteto, respectivamente, no nível de teoria BP86/DZVP2. Nossos valores podem ser comparados com resultados publicados usando os funcionais BPW91 e BLYP, sendo 22,3 e 25,6 kcal.mol⁻¹ a diferença de energia sexteto-quarteto, e 20,6 e 22,7 kcal.mol⁻¹ a diferença sexteto-duplete, respectivamente.¹¹

Tabela 3.1 – Energia relativa das diferentes espécies otimizadas no nível de teoria BP86/DZVP2

Espécies	2S+1		
	2	4	6
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20,3	15,8	0,0
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	10,2	5,9	0,0
<i>cis</i> - $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	4,9	0,0	1,0
<i>bipirâmide</i> - $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	16,9	0,3	0,0
$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$	20,0	3,6	0,0



A estrutura obtida para o complexo $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ é apresentada na Figura 3.6, sendo observadas distorções em relação a geometria octaédrica inicial. A distância de ligação Fe-OH encontrada é igual a 1,764 Å e as distâncias Fe-OH₂ variam de 2,100 a

2,162 Å. Martin et al.¹³, usando o funcional híbrido B3LYP/6-31G*, encontram distâncias de ligação Fe-O em boa concordância com nossos resultados, sendo a distância Fe-OH igual a 1,760 Å e as distâncias Fe-OH₂ variando de 2,103 a 2,150 Å. Em um trabalho teórico previamente publicado, Li et al.³³ realizaram um estudo para essa espécie hidroxilada considerando explicitamente uma e duas camadas de moléculas de água de solvatação. A distância de ligação Fe-OH encontrada para a espécie contendo 2 camadas de solvatação explícita é igual a 1,787 Å, em acordo com nosso resultado. No entanto, é importante notar a influência exercida pelas moléculas de água na segunda camada de solvatação, resultando em um aumento nas distâncias de ligação Fe-O.

A espécie mais estável é um sexteto, sendo os estados duplete e quarteto 10,2 e 5,9 kcal.mol⁻¹ mais altos em energia, respectivamente, no nível de teoria BP86/DZVP2 (Tabela 3.1).

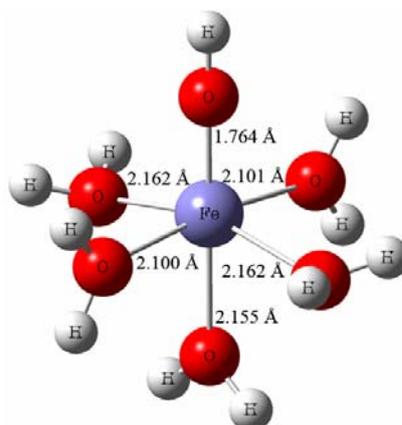


Figura 3.6 – Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, com as distâncias de ligação Fe-O indicadas em Å.



O segundo produto de hidrólise possui duas diferentes conformações: *cis*- e *trans*- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$, sendo que o isômero *cis* é pelo menos 5 kcal.mol⁻¹ mais estável que o isômero *trans*. O estado fundamental do isômero *cis* é um quarteto e o sexteto é 1 kcal.mol⁻¹ mais alto em energia (Tabela 3.1). A substituição de moléculas de água por grupos hidroxila, ligante de campo mais fraco, quebra a simetria octaédrica e, conseqüentemente, possibilita a estabilização de multiplicidades mais baixas, como quarteto.

O isômero *cis*- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$ é apresentado na Figura 3.7-a. As distâncias de ligação Fe-OH e Fe-OH₂ obtidas no nível de teoria PBE/TZVP são iguais a 1,794 Å e 2,054 a 2,315 Å, respectivamente. Martin et al.¹³ encontraram distâncias para a ligação Fe-OH iguais a 1,820 Å e 1,847 Å, e para as ligações Fe-OH₂ variando de 2,172 Å a 2,296 Å.

Kubicki³² também estudou o isômero *cis*-[Fe(OH)₂(H₂O)₄]¹⁺, sendo que os resultados apresentados para a estrutura octédrica foram obtidos mediante a utilização do modelo da supermolécula, em que 10 moléculas de água foram adicionadas à segunda esfera de coordenação. As distâncias de ligação Fe-OH e Fe-OH₂ são iguais a 1,80 e 2,11 Å, respectivamente, no nível de cálculo B3LYP/6-311G(d).

As multiplicidades de spin sexteto e quarteto do isômero *trans* são praticamente degeneradas, sendo o quarteto somente 0,1 kcal.mol⁻¹ mais alto em energia (Figura 3.7-b). A presença do efeito *trans* é observada pelo alongamento das distâncias de ligação Fe-OH, iguais a 1,843 Å, sendo 0,079 Å maiores do que a ligação Fe-OH presente no complexo [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺. Dois trabalhos diferentes^{13,44} também apresentam distâncias de ligação Fe-OH iguais a 1,851 Å, em bom acordo com os resultados obtidos nesta tese.

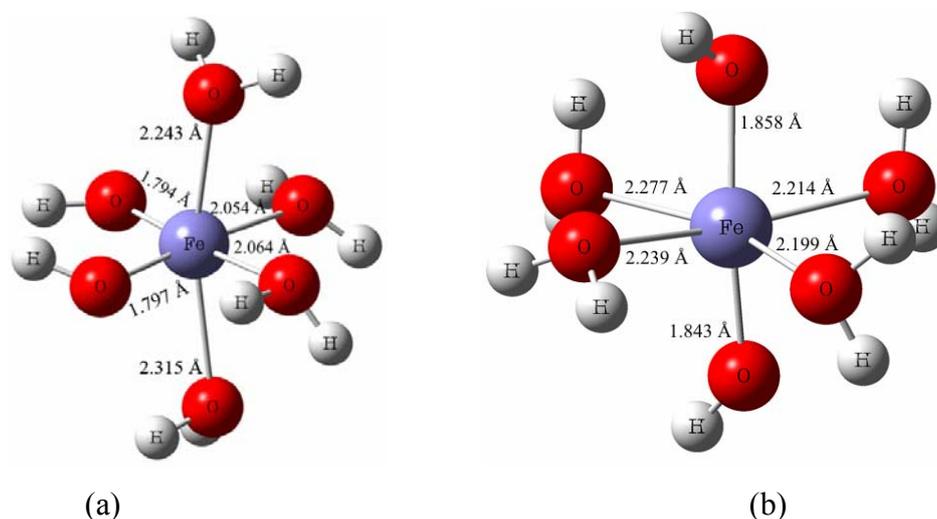


Figura 3.7 – Estruturas mais estáveis obtidas para (a) *cis*-[Fe(OH)₂(H₂O)₄]¹⁺ (b) *trans*-[Fe(OH)₂(H₂O)₄]¹⁺, com as distâncias de ligação Fe-O indicadas em Å.

Kubicki³², utilizando 10 moléculas de água explícitas ao redor do centro metálico, encontrou uma diferença de 4,8 kcal.mol⁻¹ entre as espécies isoméricas *cis* e *trans*, em bom acordo com o resultado apresentado neste capítulo. No entanto, é importante lembrar que as moléculas de água tratadas explicitamente em uma segunda camada de solvatação podem levar a artefatos, por não descrever o comportamento dinâmico do sistema, como já mencionado no capítulo 2. As moléculas de água ou íon hidroxila ligados ao íon Fe podem ser ricos ou deficientes em ligações de hidrogênio, dependendo da forma que as moléculas de água na segunda camada estiverem direcionadas. Consequentemente, os comprimentos de ligação Fe-O podem sofrer acréscimo ou decréscimo.

[Fe(OH)₃(H₂O)₂]

As estruturas *fac*-[Fe(OH)₃(H₂O)₃] e *mer*-[Fe(OH)₃(H₂O)₃] foram utilizadas inicialmente para a otimização de geometria. Porém, esses isômeros não são mínimos na superfície de energia potencial, pois uma das três moléculas de água não se estabiliza ligada ao centro metálico. A estrutura que foi encontrada como sendo um mínimo de energia é pentacoordenada e possui geometria bipirâmide trigonal. Observa-se que os grupos hidroxila se estabilizam quando estão ligados na posição equatorial (Figura 3.8). O eixo axial encontra-se distorcido apresentando um ângulo de 75,3° em relação ao eixo equatorial. A distância média de ligação Fe-OH encontrada é igual a 1,86 Å, 0,03 Å maior do que a distância encontrada por Kubicki³².

A multiplicidade de spin sexteto é 0,3 e 16,9 kcal.mol⁻¹ mais estável do que quarteto e o duplete, respectivamente (Tabela 3.1).

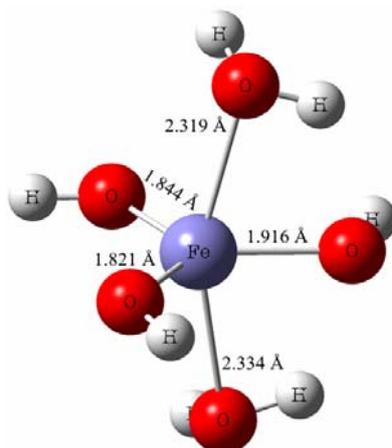
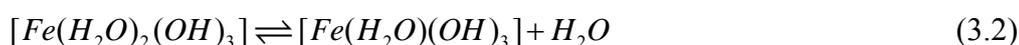


Figura 3.8 – Estrutura mais estável obtida para [Fe(OH)₃(H₂O)₂], com as distâncias de ligação Fe-O indicadas em Å.

Uma outra estrutura pode ser imaginada para o complexo [Fe(OH)₃] em solução aquosa. Uma estrutura com geometria tetraédrica e uma única molécula de água ligada ao centro metálico também é possível. A fim de determinar a espécie mais estável em solução aquosa, considerando também as contribuições do efeito do solvente e térmica, a energia livre de Gibbs da reação de interconversão (equação 3.2) entre as duas espécies foi calculada.



No nível de teoria BP86/DZVP2, as contribuições ΔE^{ele} , ΔG^{term} e ΔG^{solv} foram estimadas em 5,7; 16,1 e -9,3 kcal.mol⁻¹, respectivamente, resultando em ΔG_{aq}^{tot} igual a 14,9

kcal.mol⁻¹. Este resultado evidencia que a estrutura pentacoordenada bipirâmide trigonal é favorecida em solução aquosa.

[Fe(OH)₄]⁻

As estruturas octaédricas *cis*-[Fe(OH)₄(H₂O)₂]⁻ e *trans*-[Fe(OH)₄(H₂O)₂]⁻ foram utilizadas inicialmente na otimização de geometria, em concordância com a proposta de Martin⁴⁵ baseada em dados de hidrólise. No entanto, ambas as estruturas convergiram para a geometria tetraédrica [Fe(OH)₄]⁻ (Figura 3.9). Os parâmetros geométricos obtidos foram comparados com os resultados de Kubicki³² para uma espécie muito similar, [Fe(OH)₄]⁻.2(H₂O), em que as moléculas de água não estão ligadas ao centro metálico e apenas fazem ligações de hidrogênio com os grupos OH⁻. Kubicki³² encontrou distâncias de ligação Fe-OH médias iguais a 1,88 Å utilizando B3LYP/6-311G(d), 0,02 Å menores do que os valores encontrados neste trabalho utilizando PBE/TZVP. Esta diferença pode ser atribuída à inserção de interações específicas (ligações de hidrogênio) e à diferença de funcionais de troca-correlação. A espécie mais estável tem multiplicidade de spin sexteto, sendo 20,0 e 3,6 kcal.mol⁻¹ mais estável que o duplete e quarteto, respectivamente (Tabela 3.1).

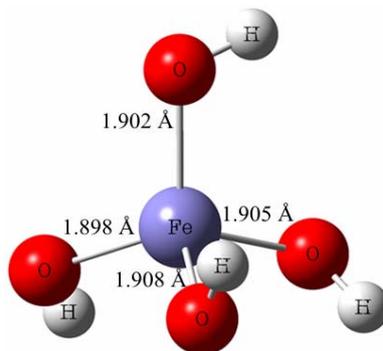
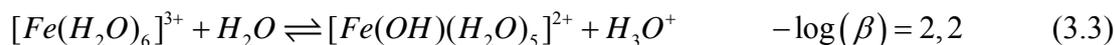


Figura 3.9 – Estrutura mais estável obtida para [Fe(OH)₄]⁻, com as distâncias de ligação Fe-O indicadas em Å.

3.3.2- Reações de hidrólise e estimativa das constantes de formação para o íon Fe(III)

Em meio fortemente ácido, a espécie [Fe(H₂O)₆]³⁺ é predominante. As espécies catiônicas [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ e [Fe(OH)₂(H₂O)₄]¹⁺ são encontradas abaixo de pH 4. A espécie neutra [Fe(OH)₃(H₂O)₂] pode ser detectada em meio neutro e em baixas concentrações de Fe(III). Em meio básico, o complexo [Fe(OH)₄]⁻ é a espécie monomérica predominante. Os quatro valores de pK_a do [Fe(H₂O)₆]³⁺ observados experimentalmente

são: 2,2; 3,5; 6,3 e 9,6.^{46,47} As reações de hidrólise podem ser descritas de acordo com as seguintes equações (3.3-3.6):



Todas as energias estimadas e as respectivas constantes de formação são apresentadas na Tabela 3.2. No trabalho desenvolvido por De Abreu et al.¹⁴, verificou-se que a contribuição térmica calculada é insensível ao funcional de troca-correlação e ao conjunto de funções de base, sendo que essa diferença não é maior que 1 kcal.mol⁻¹. Sendo assim, levando em conta que o cálculo de frequência tem alto custo computacional, a contribuição térmica da Tabela 3.2 foi obtida utilizando o nível de cálculo BP86/DZVP.

Analisando a Tabela 3.2, podemos observar que a energia de solvatação e a energia eletrônica têm a mesma ordem de magnitude. Conseqüentemente, esta é uma contribuição que pode favorecer ou não uma reação específica. O balanço que se observa entre o método teórico que calcula a energia eletrônica e o modelo para o solvente UAHF/PCM é importante. Melhorar os resultados de forma a descrever corretamente os dados experimentais em solução aquosa ainda é uma tarefa difícil. O método UAHF/PCM tem limitações, por exemplo, interações específicas do solvente com o soluto não são consideradas. Contudo, na literatura são encontradas evidências de que a contribuição destas interações específicas para o efeito do solvente são canceladas quando a reação envolve produtos e reagentes semelhantes.^{17,20,22} Além disso, tem sido especulado que grande parte do sucesso na estimativa de constantes de equilíbrio é devido ao cancelamento de erros entre nível de teoria, conjuntos de funções de base e modelo do solvente.

Tabela 3.2 – Energias livres das reações de hidrólise do Fe(III) em solução aquosa (ΔG^{tot}) utilizando diferentes níveis de teoria.^{a,b}

Reações	Conjuntos de Base	ΔE^{ele}	$\Delta G^{\text{Term(c)}}$	$\Delta \Delta G^{\text{solv}}$	$\Delta G^{\text{tot(d)}}$	$-\log \beta$
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + H ₂ O → [Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₃ O ⁺	BP86/DZVP2	-151,4	4,8	143,6	-5,3	-3,9
	BP86/A-PVTZ	-145,7		144,4	1,2	0,9
	BP86/TZVP	-145,0		152,5	9,9	7,2
	PBE/DZVP2	-150,0		146,3	-1,3	-0,9
	PBE/A-PVTZ	-145,5		147,0	3,9	2,9
	PBE/TZVP	-147,8		147,0	1,6	1,2
	Experimental				3,0	2,2
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + 2H ₂ O → cis-[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + 2H ₃ O ⁺	BP86/DZVP2	-190,1	15,4	174,3	-5,2	-3,8
	BP86/A-PVTZ	-173,5		181,0	18,2	13,3
	BP86/TZVP	-174,7		178,1	14,0	10,3
	PBE/DZVP2	-187,6		179,5	2,5	1,9
	PBE/A-PVTZ	-172,8		177,4	15,3	11,2
	PBE/TZVP	-184,9		179,3	5,0	3,7
	Experimental				7,8	5,7
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + 2H ₂ O → [Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₂] ⁺ + 3H ₃ O ⁺	BP86/DZVP2	-114,3	8,0	113,1	2,0	1,4
	BP86/A-PVTZ	-101,3		122,4	24,3	17,8
	BP86/TZVP	-105,0		124,3	22,5	16,5
	PBE/DZVP2	-112,4		123,3	14,2	10,4
	PBE/A-PVTZ	-98,8		124,8	29,2	21,4
	PBE/TZVP	-110,1		123,6	16,8	12,3
	Experimental				18,5	13,6
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + 2H ₂ O → [Fe(OH) ₄] ⁻ + 4H ₃ O ⁺	BP86/DZVP2	55,9	5,9	-38,6	18,5	13,6
	BP86/A-PVTZ	69,1		-29,2	41,0	30,1
	BP86/TZVP	61,7		-27,6	35,3	25,8
	PBE/DZVP2	56,6		-28,9	28,8	21,1
	PBE/A-PVTZ	73,9		-27,4	47,6	34,9
	PBE/TZVP	58,7		-28,1	31,8	23,3
	Experimental				29,5	21,6

^a Todas os valores de energia são dados em kcal.mol⁻¹. ^b O meio usado no modelo PCM foi água ($\epsilon=78,4$). ^c Contribuição térmica dada a 298,15 K. A energia do ponto zero é incluída.

^d $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{term}} + \Delta(\Delta G^{\text{solv}}) - nRT \ln[H_2O]$, ΔE^{ele} (energia eletrônica no estado gasoso), ΔG^{term} (contribuição térmica incluindo energia do ponto zero), $\Delta(\Delta G^{\text{solv}})$ (energia de solvatação)

As pequenas diferenças na geometria de uma mesma espécie podem levar a uma diferença de até 10 kcal.mol⁻¹ na energia de solvatação. Este fato pode ser observado comparando as funções de base DZVP2 e TZVP e funcional BP86. Já o conjunto de funções de base compacta A-PVTZ não segue as mesmas tendências das outras funções de base, gerando valores discrepantes em relação aos demais. Para todas as reações estudadas, o funcional de troca-correlação PBE mostrou melhores resultados quando comparados com

o funcional BP86. Os resultados com o método PBE/TZVP são mais próximos dos experimentais, sendo importante notar que este funcional descreve melhor interações fracas como as interações relacionadas com a hidrólise do Fe(III).⁴⁸

As energias livres estimadas para a hidrólise foram colocadas em um gráfico em função de $-\log(\beta)$ experimental, como mostrado na Figura 3.10. As sucessivas energias de reação devem se ajustar em um linha reta de acordo com as relações termodinâmicas. O método BP86/DZVP2 não segue uma tendência linear como é esperado. Contudo, os outros métodos seguem a mesma tendência apresentando diferentes variações em relação aos valores experimentais. O resultado que se aproxima mais do experimental é obtido com PBE/TZVP, com um erro médio de 3 kcal.mol^{-1} .

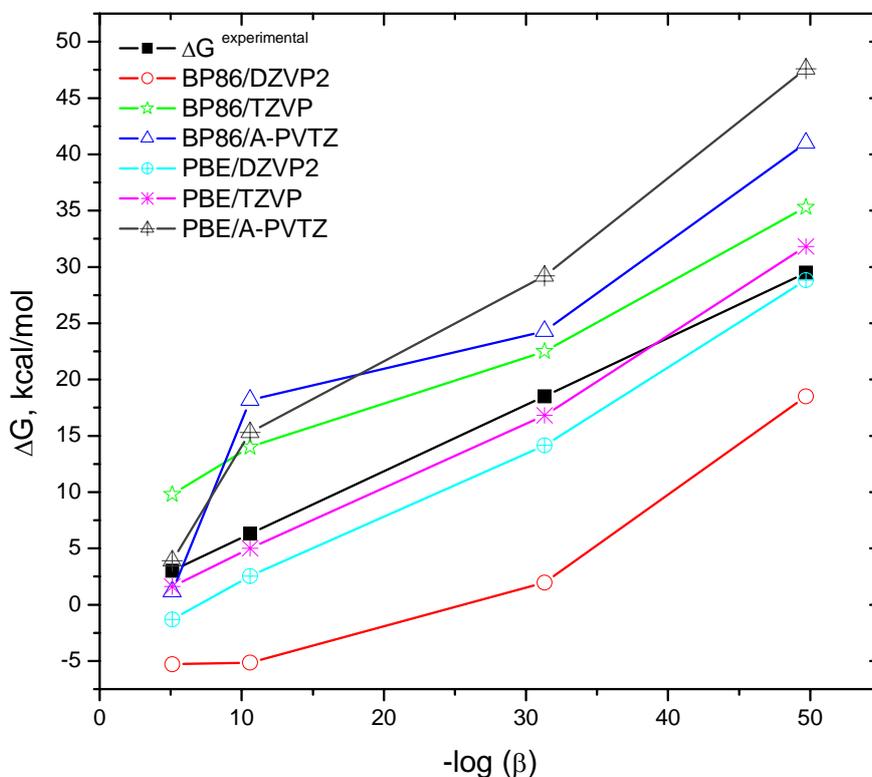


Figura 3.10 – Comparação entre a energia livre de Gibbs estimada para a hidrólise do Fe(III) e seu respectivo valor experimental.

3.3.3-Análise estrutural para o íon Fe(II)



O íon hexaaquaferro(II), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, vem sendo extensivamente estudado devido a sua participação em processos de oxidação-redução entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em solução aquosa.^{28,29,33,49} A sua configuração eletrônica d^6 leva à distorção Jahn-Teller para os

estados tripleto e quinteto. O estado fundamental para a espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é quinteto. Os estados de spin simpleto e tripleto são 13,4 e 13,5 kcal.mol⁻¹, respectivamente, mais altos em energia do que o quinteto no nível de teoria BP86/DZVP2 (Tabela 3.3). A diferença entre spin alto e spin baixo foi estimada por Fouqueau et al.²⁸ utilizando diferentes metodologias. No nível de teoria PBE/TZ2P, a variação de energia simpleto/quinteto foi estimada igual a 25,87 kcal.mol⁻¹.

A estrutura otimizada é apresentada na Figura 3.11. As distâncias de ligação axiais e equatoriais Fe-O são iguais a 2,118 Å e 2,157 Å, respectivamente, no nível de teoria PBE/TZVP. As distâncias experimentais Fe-O determinadas por diferentes métodos estão na faixa de 2,07-2,19 Å.^{36,49,50} A estrutura cristalográfica do complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ revela quatro distâncias de ligação Fe-O equatoriais iguais a 2,14 Å e duas distâncias axiais iguais a 2,10 Å. Fouqueau et al.²⁸ obtiveram quatro distâncias de ligação Fe-O iguais a 2,160 Å e duas distâncias axiais iguais a 2,122 Å, no nível de teoria PBE/TZ2P, semelhantes aos nossos resultados. Li et al.³³ estimaram estas distâncias de ligação em 2,070 Å e 2,075 Å, utilizando LDA/VWN. De acordo com os autores, a obtenção de distâncias de ligação menor não é surpresa visto que métodos LDA geralmente subestimam as distâncias de ligação.

Tabela 3.3 – Energias relativas (em kcal.mol⁻¹) entre os diferentes estados de spin para as espécies de Fe(II) no nível de teoria BP86/DZVP2.

Espécies	2S+1		
	1	3	5
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	13,4	13,5	0,0
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$	7,9	26,6*	0,0
<i>cis</i> - $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	34,2	0,0	12,4
$[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$	55,1	45,8	0,0

* energia obtida para cálculo no ponto, utilizando a geometria obtida para a multiplicidade quinteto.

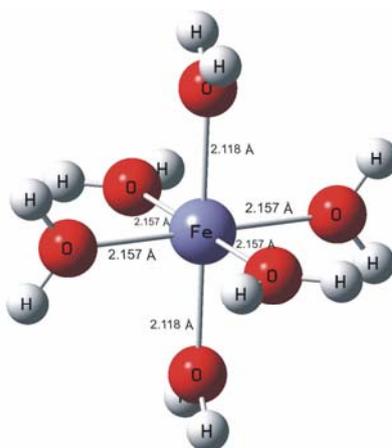


Figura 3.11 – Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, com as distâncias de ligação Fe-O indicadas em Å.



A estrutura encontrada para a espécie formada na primeira reação de desprotonação, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$, é apresentada na Figura 3.12. A geometria final encontra-se distorcida em relação à geometria octaédrica inicial. A distância de ligação Fe-OH obtida é igual a 1,833 Å e a distância de ligação Fe-OH₂ varia de 2,179-2,317 Å. Li et al.³³ realizaram um estudo teórico para esta espécie, com o funcional de troca-correlação BP86, utilizando modelos com uma (6 moléculas de água) e duas camadas de solvatação (mais 12 moléculas de água). A distância Fe-OH obtida foi igual a 1,799 Å, sendo 0,034 Å menor do que nossos resultados.

Como mostrado na Tabela 3.3, a espécie mais estável é quinteto, sendo que os estados singleto e tripleto são 7,9 e 26,6 kcal.mol⁻¹ mais altos em energia, respectivamente, no nível de teoria BP86/DZVP2. Para o estado tripleto, duas moléculas de água não permanecem ligadas ao centro metálico durante a otimização de geometria, levando a uma geometria tetracoordenada. Diante deste fato, a energia do estado tripleto foi obtida após a realização de cálculo no ponto, com a geometria obtida para a multiplicidade de spin quinteto.

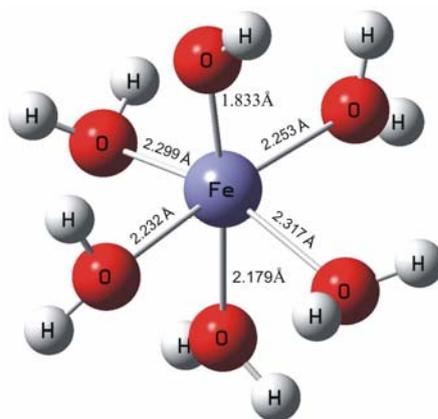
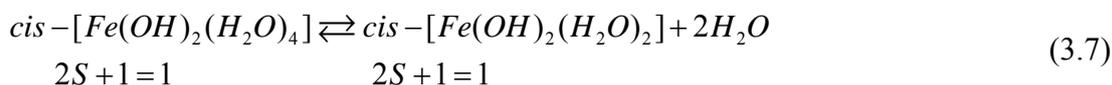


Figura 3.12 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$, com as distâncias de ligação Fe-O indicadas em Å.

$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

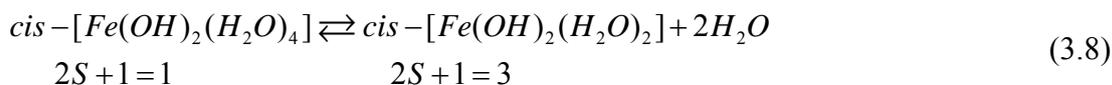
As estruturas *cis*- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ e *trans*- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ não são mínimos na curva de energia potencial. As estruturas finais encontradas para ambos são tetracoordenadas com geometria quase plana para os estados eletrônicos tripleto e quinteto. O ângulo de ligação O1-Fe-O3 é igual a 178,5°, desviando somente 1,5° do plano (Figura 3.13 a,b). É importante notar que a medida que as moléculas de água são substituídas por ligantes de campo mais fraco, como os grupos hidroxilas, é esperado que diferentes geometrias e multiplicidades tornem-se mais estáveis.

Para o isômero *cis*, o estado tripleto é o mais estável e os estados simpleto e quinteto são 34,2 e 12,4 kcal.mol⁻¹ mais altos em energia, respectivamente (Tabela 3.3). No entanto, somente para o estado simpleto, foi encontrado também uma estrutura octaédrica *cis*- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ estável. Neste contexto, é necessário determinar qual é a espécie mais estável em solução aquosa, uma vez que foi encontrada uma estrutura hexacoordenada e uma tetracoordenada. A energia livre da reação foi calculada para a equação 3.7.



No nível de teoria BP86/DZVP2, $\Delta E^{ele} = 39,3$ kcal.mol⁻¹, $\Delta G^{term} = -20,5$ kcal.mol⁻¹ e $\Delta G^{solv} = -15,8$ kcal.mol⁻¹, resultando em $\Delta G_{aq}^{tot} = 7,8$ kcal.mol⁻¹. Este resultado indica que a estrutura com geometria octaédrica e estado de spin simpleto é favorecida em solução aquosa. Contudo, a mesma análise deve ser realizada entre esta espécie e a estrutura com

geometria quadrática plana e multiplicidade de spin tripleto. A energia livre da reação foi calculada através da equação 3.8.



No nível de teoria BP86/DZVP2, ΔE^{ele} , ΔG^{term} e ΔG^{solv} foram estimados em 5,1; -20,5 e -15,8 kcal.mol⁻¹, respectivamente, levando ao valor de ΔG_{aq}^{tot} igual a -26,4 kcal/mol. Logo, a estrutura quadrática plana é mais estável em solução aquosa dentre todas as possibilidades estudadas para o isômero *cis*. As distâncias de ligação Fe-OH e Fe-OH₂ para esta espécie são iguais a 1,825 Å e 2,031 Å, respectivamente (Figura 3.13-a).

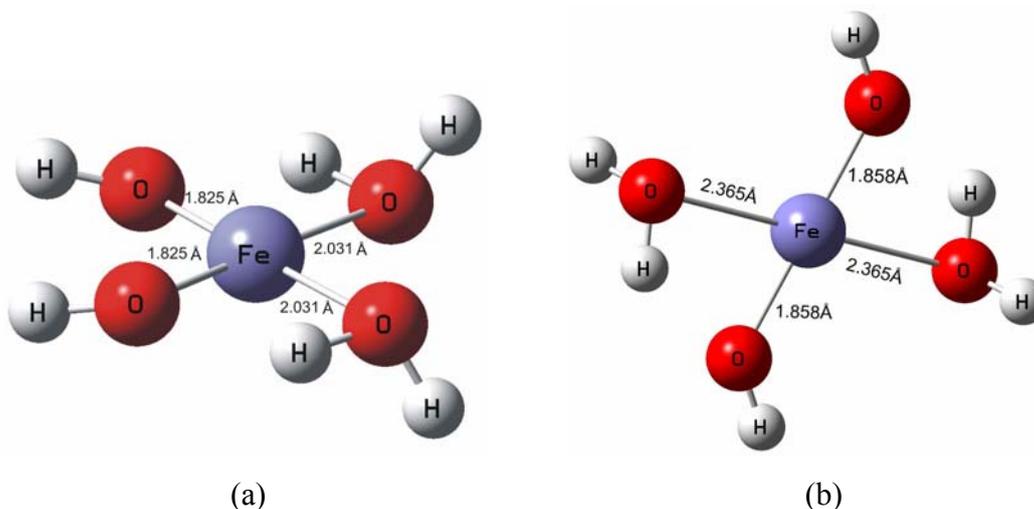
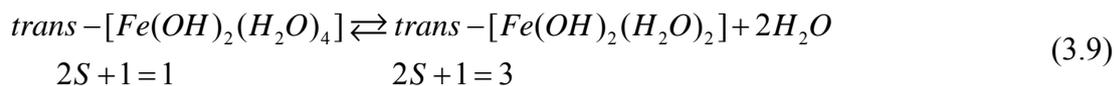


Figura 3.13 - Estruturas mais estáveis obtida para (a) *cis*-[Fe(OH)₂(H₂O)₂] e (b) *trans*-[Fe(OH)₂(H₂O)₂], com as distâncias de ligação Fe-O indicadas em Å.

Em relação ao isômero *trans* (Figura 3.13-b), encontrou-se o estado eletrônico tripleto e geometria quadrática plana como sendo o mais estável. Os estados simpleto e quinteto são 28,5 e 6,9 kcal.mol⁻¹, respectivamente, mais altos em energia que o estado tripleto. Foi observado para o isômero *trans* um comportamento similar para a estrutura octaédrica [Fe(OH)₂(H₂O)₄] e estado de spin simpleto. Deste modo, a análise realizada anteriormente para o isômero *cis* também foi realizada entre as geometrias *trans* octaédrica e *trans* quadrática plana e estado de spin simpleto. A energia livre de Gibbs ΔG_{aq}^{tot} para a reação foi igual a -0,1 kcal.mol⁻¹, mostrando que estas duas espécies são praticamente degeneradas. No entanto, nenhuma delas é a espécie mais estável, como pode ser verificado pela energia livre calculada a partir da equação 3.9.



No nível de teoria BP86/DZVP2, ΔE^{ele} , ΔG^{term} e ΔG^{solv} foram estimados em 9,7; -26,1 e -20,7 kcal.mol⁻¹, respectivamente. O valor de ΔG_{aq}^{tot} é, portanto, igual a -27,7 kcal.mol⁻¹. As distâncias de ligação Fe-OH e Fe-OH₂ para esta espécie são iguais a 1,862 Å e 1,982 Å, respectivamente. A presença do efeito *trans* é evidenciada pelo comprimento da ligação Fe-OH, que é cerca de 0,03 Å menor do que a respectiva distância na espécie $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$.

O complexo *cis*- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tripleto é a espécie mais estável dentre todas as espécies *cis* e *trans*. O ΔG_{aq}^{tot} de interconversão entre as duas espécies mais estáveis, tripleto *cis* e tripleto *trans*, é igual a 1,3 kcal.mol⁻¹.



As estruturas *fac*- $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$ e *mer*- $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$ também não são mínimos na superfície de energia potencial e ambas convergem para a estrutura plana $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{1-}$. O estado fundamental é quinteto e os estados simpleto e tripleto são, pelo menos, 45 kcal.mol⁻¹ mais altos em energia (Tabela 3.3). O estado fundamental quinteto apresenta geometria trigonal plana com distâncias de ligação Fe-O e ângulos O-Fe-O iguais a 1,892 Å e 120 °, respectivamente (Figura 3.14).

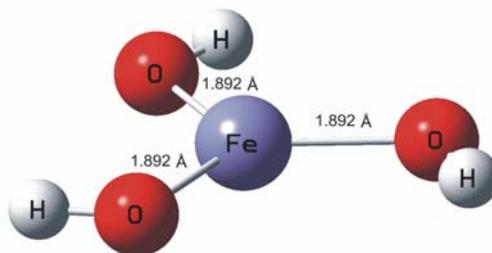
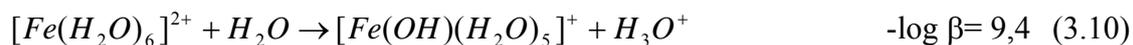


Figura 3.14 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{1-}$, com as distâncias de ligação Fe-O indicadas em Å.

3.3.4- Reações de hidrólise e estimativa das constantes de formação para o íon Fe(II)^B

O ácido de Lewis $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pode sofrer desprotonação e formar espécies hidroxiladas, dependendo do pH do meio. A espécie predominante em $\text{pH} < 8$ é $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. O primeiro produto da hidrólise, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$, coexiste com $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ entre $8,0 < \text{pH} < 9,5$ e com $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{1-}$ até pH 10. O segundo produto de hidrólise, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, aparece em uma estreita faixa de pH, de 9,8 a 10,5 e em baixa concentração. A espécie formada na terceira desprotonação, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{1-}$, predomina acima de pH 10.

O processo de desprotonação pode ser descrito utilizando as constantes de equilíbrio,^{46,47} como mostrado nas equações 3.10 a 3.12.



A natureza destas espécies hidratadas-hidroxiladas e informações a respeito de suas estruturas geométricas e eletrônicas são de fundamental interesse em química, embora sejam escassas na literatura. A energia livre de Gibbs foi calculada para o processo de hidrólise do íon Fe(II) utilizando o ciclo termodinâmico apresentado na Figura 3.3. Todas as energias calculadas e as respectivas constantes de equilíbrio para as reações de hidrólise 3.10 a 3.12 são apresentadas na Tabela 3.4.

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 3.4, podemos observar que é importante a utilização de funções de base maiores, como TZVP. Conjuntos de funções de base contraídas, como A-PVTZ, levam aos valores de ΔG_{aq}^{tot} muito maiores do que os experimentais. O ΔG_{aq}^{tot} foi estimado com um erro médio de 4,1 e 3,3 kcal.mol⁻¹, utilizando PBE/TZVP e BP86/TZVP, respectivamente. Esses valores correspondem ao um erro médio de 2,6 e 2,3 unidades logarítmicas nas constantes estimadas, respectivamente.

Os resultados obtidos neste trabalho não estão em acordo com as conclusões resultantes do trabalho de Li et al.,³³ no qual o modelo incluindo duas camadas de

^B Trabalho publicado no *Chem. Phys.*, **2007**, 333,10-17.

solvatação é necessário para o cálculo correto da energia de solvatação. Neste trabalho, foi utilizada somente uma 1ª camada de solvatação ao redor do íon metálico. Para a utilização deste modelo, a geometria obtida em fase gasosa, através de cálculo quanto-mecânico, deve representar adequadamente a média das estruturas encontradas em fase líquida. Sendo assim, a combinação de metodologias UAHF/PCM e DFT é adequada para estimar as constantes de estabilidade do íon Fe(II) em solução aquosa.

Tabela 3.4 – Energias livres das reações de hidrólise do íon Fe(II) em solução aquosa (ΔG^{tot}) utilizando diferentes funções de base e funcionais XC.^{a,b}

Reação	Conjuntos de base	ΔE^{ele}	$\Delta G^{term (c)}$	$\Delta \Delta G^{solv}$	$\Delta G_{aq}^{tot (d)}$	$-\log \beta$
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + H_2O$ $\rightarrow [Fe(OH)(H_2O)_5]^{1+}$ $+ H_3O^+$	BP86/DZVP	-13,3	8,7	25,2	18,2	13,3
	BP86/ A-PVTZ	-8,8		29,7	27,1	19,8
	BP86/TZVP	-15,7		27,5	18,1	13,2
	PBE/DZVP	-12,4		30,6	26,9	19,7
	PBE/ A-PVTZ	-8,6		29,7	27,4	20,1
	PBE/ TZVP	-15,5		25,4	16,2	11,9
	Experimental				12,8	9,4
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2H_2O$ $\rightarrow cis-$ $[Fe(OH)_2(H_2O)_2] +$ $2H_3O^+ + 2H_2O$	BP86/DZVP	68,5	0,6	-44,6	24,5	17,9
	BP86/ A-PVTZ	80,4		-43,5	37,5	27,5
	BP86/TZVP	71,8		-40,8	31,6	23,1
	PBE/DZVP	72,4		-42,9	30,1	22,1
	PBE/ A-PVTZ	84,5		-43,3	41,8	30,6
	PBE/ TZVP	75,4		-43,2	32,8	24,0
	Experimental				27,9	20,5
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} +$ $3H_2O \rightarrow [Fe(OH)_3]^- +$ $3H_3O^+ + 3H_2O$	BP86/DZVP	238,5	-7,6	-208,8	22,1	16,2
	BP86/ A-PVTZ	252,8		-205,2	40,0	29,3
	BP86/TZVP	241,8		-193,9	40,4	29,6
	PBE/DZVP	244,3		-195,4	41,4	30,3
	PBE/ A-PVTZ	258,8		-195,9	55,3	40,5
	PBE/ TZVP	247,4		-196,2	43,6	31,9
	Experimental				39,5	29,0

^a Todas os valores de energia são dados em kcal.mol⁻¹. ^b O meio usado no modelo PCM foi água ($\epsilon=78,4$). ^c Contribuição térmica dada a 298,15 K. A energia do ponto zero é incluída.

^d $\Delta G^{tot} = \Delta E^{ele} + \Delta G^{term} + \Delta(\Delta G^{solv}) - nRT \ln[H_2O]$, ΔE^{ele} (energia eletrônica no estado gasoso), ΔG^{term} (contribuição térmica incluindo energia do ponto zero), $\Delta(\Delta G^{solv})$ (energia de solvatação).

Na Figura 3.15 é apresentada a relação linear entre a energia livre de Gibbs calculada e $-\log(\beta)$ experimental. Pode-se observar que os métodos utilizados revelam uma tendência de superestimar as constantes de hidrólise calculadas, exceto o método

BP86/DZVP2. Os resultados que mais se aproximam dos valores experimentais foram obtidos com PBE/TZVP e BP86/TZVP, com erro médio de 4 kcal.mol⁻¹.

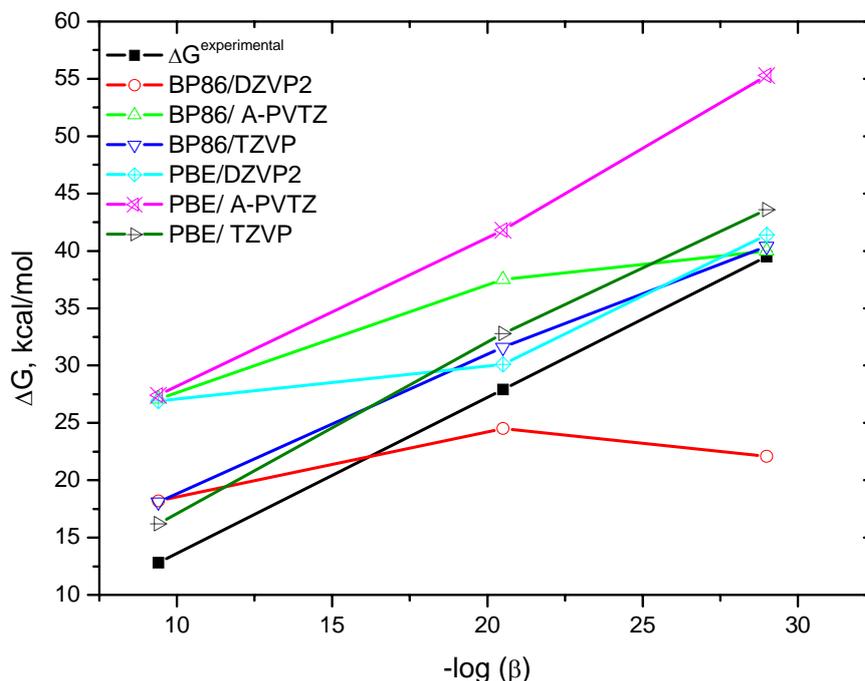


Figura 3.15 – Comparação entre a energia livre de Gibbs estimada para a hidrólise do íon Fe(II) e seu respectivo valor experimental.

Os valores de pK_a para as três espécies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$ e *cis*- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, são 9,4; 11,4 e 8,5. Em um primeiro momento estes valores parecem estranhos, pois o terceiro pK_a é bem menor do que o primeiro pK_a . Este comportamento pode ser explicado pelo fato da espécie *cis*- $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ aparecer somente em uma pequena porcentagem em uma faixa estreita de pH.

Além disso, o processo de desprotonação resulta em espécies que possuem o centro metálico rico em densidade eletrônica, portanto, diminuindo a interação Fe-OH₂. À medida que o número de hidroxilas aumenta, tanto a carga no centro metálico quanto o potencial de ionização (PI) decrescem drasticamente, como pode ser observado na Tabela 3.5. Na Figura 3.16, é apresentado um gráfico do potencial de ionização em função do número de grupos hidroxilas presentes nas espécies de Fe(II) contempladas neste trabalho. O PI é linearmente dependente do número de grupos hidroxilas com inclinação igual a -4,8 eV. Li et al.³³ também estimaram o PI para o hexaaquaferro (II) utilizando funcional de troca-correlação BP86, e encontraram um valor igual a 16,78 eV, 0,06 eV menor do que o valor estimado neste trabalho.

Tabela 3.5 – Cargas de Mulliken e potencial de ionização (P.I.) para as espécies mais estáveis no nível PBE/TZVP.

Estrutura	Fe (u.a.)	P.I. ¹ (eV)
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	0,71	16,72
[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ¹⁺	0,54	11,31
cis-[Fe(OH) ₂ (H ₂ O) ₂]	0,51	7,16
[Fe(OH) ₃] ¹⁻	0,51	2,09

¹ Potencial de ionização vertical calculado utilizando aproximação ΔE^{KS}

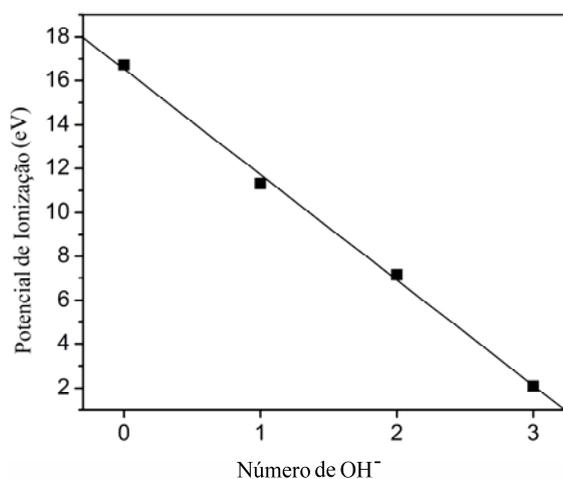


Figura 3.16 – Potencial de ionização versus o número de hidroxilas presente nos produtos de hidrólise do íon Fe(II).

Uma questão pode ser então formulada: é possível estimar o potencial de oxidação do íon Fe(II) em solução aquosa através da metodologia utilizada neste trabalho? Para responder esta pergunta, calculou-se a energia livre para a reação de redução (equação 3.13).



No nível de teoria PBE/TZVP, ΔE^{ele} , ΔG^{term} e $\Delta(\Delta G^{solv})$ foram estimados em $-380,93$; $-5,49$ e $259,80$ kcal.mol⁻¹, respectivamente. O ΔG_{aq}^{tot} estimado para o processo é igual a $-126,61$ kcal.mol⁻¹. O potencial padrão do eletrodo de hidrogênio (ΔSHE) é igual a $-102,16$ kcal.mol⁻¹ ($-4,43$ eV).⁵¹ Deste modo, a energia livre total para o processo redox (ΔG^{redox}) é dado por (equação 3.14):

$$\Delta G^{redox} = -FE_{redox}^o = \Delta E^{ele} + \Delta G^{therm} + \Delta \Delta G^{solv} - \Delta SHE \quad (3.14)$$

sendo F a constante de Faraday, $23,06 \text{ kcal.mol}^{-1}\text{V}^{-1}$. O ΔG^{redox} estimado neste trabalho é igual a $-24,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e o E_{redox}^0 igual a $1,06 \text{ V}$, em excelente acordo com os resultados de Li et al.³³ e $0,29 \text{ V}$ maior que o valor experimental.

Os resultados apresentados evidenciam a necessidade de se levar em conta a especiação química dos reagentes oxidados e reduzidos para a descrição correta do potencial redox em diferentes valores de pH. Por exemplo, para valores altos de pH, o potencial redox sofrerá uma mudança drástica devido à presença de espécies hidroxiladas com potenciais de ionização muito menores. Desta forma, compreendemos que as espécies presentes no meio devem ser descritas corretamente para que haja uma melhor entendimento dos processos que envolvem transferências de elétrons em diferentes faixas de pH, como aqueles relacionados com a oxidação da pirita.^{4,8,9}

3.3.5-Análise estrutural para o íon Mn(II)^C



O íon hexaaquamanganes(II) apresenta geometria octaédrica, como é mostrado na geometria otimizada (Figura 3.17). As distâncias de ligação Mn-O é igual a $2,210 \text{ \AA}$ no nível de teoria PBE/TZVP. A diferença de energia encontrada entre o estado fundamental sexteto e as outras multiplicidades de spin é de, pelo menos, 25 kcal.mol^{-1} no nível de teoria PBE/TZVP. A espécie $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tem sido alvo de estudos teóricos e experimentais.^{30,31,33,49,52-55} A distância de ligação Mn-O determinada por cristalografia de raios-X está na faixa de $2,17\text{-}2,20 \text{ \AA}$.⁴⁹ Li et al.³³ estimaram esta distância de ligação em $2,197 \text{ \AA}$, utilizando funcional de troca-corelação BP86. Eles também utilizaram um modelo contendo 12 moléculas de água numa segunda camada de solvatação, e a distância média Mn-O encontrada para este modelo é igual a $2,204 \text{ \AA}$. Rotzinger³¹ realizou um estudo para o $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ contemplando diferentes níveis de teoria, e obteve os seguintes valores para a distância de ligação Mn-O: $2,249 \text{ \AA}$ para HF, $2,226 \text{ \AA}$ para MP2 e $2,226 \text{ \AA}$ para B3LYP, utilizando a função de base 6-311G(d,p) para os átomos de O e H e SBKJ para o átomo de Mn. Os valores que obtidos neste trabalho estão em bom acordo com os dados teóricos e experimentais encontrados na literatura.

^C Trabalho publicado no *Int. J. Quantum Chem.*, **2008**, 108, 2467-2475.

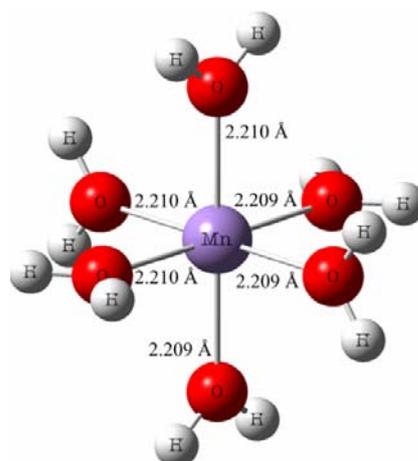


Figura 3.17 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, com as distâncias de ligação Mn-O indicadas em Å.



A formação do primeiro produto da hidrólise, $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, ocorre pela perda de um próton da espécie hidratada. A geometria otimizada $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ é apresentada na Figura 3.18. As distâncias encontradas para as ligações Mn-OH e Mn-OH₂ são iguais a 1,964 Å e 2,246 a 2,299 Å, respectivamente, no nível de teoria PBE/TZVP. Li et al.³³ encontraram a distância Mn-OH igual a 1,870 Å e Mn-OH₂ na faixa de 2,240 a 2,352 Å, considerando o modelo de cluster $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{17}]^+$.

Os estados de spin duplete e quarteto são 25,2 e 11,0 kcal.mol⁻¹ mais altos em energia do que o estado fundamental sexteto, no nível de teoria PBE/TZVP.

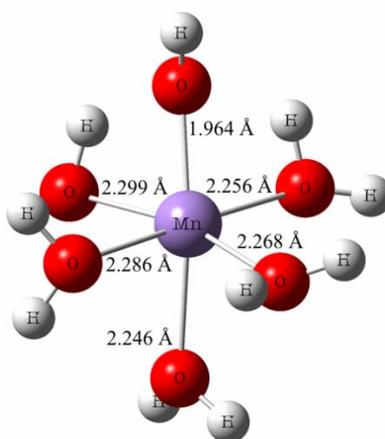


Figura 3.18 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$, com as distâncias de ligação Mn-O indicadas em Å.

[Mn(OH)₂(H₂O)₄]

A espécie [Mn(OH)₂(H₂O)₄] é o segundo produto mononuclear da hidrólise do hexaaquamanganes (II). Neste trabalho foram estudados os dois possíveis isômeros, *cis* e *trans*-[Mn(OH)₂(H₂O)₄].

A geometria otimizada para o isômero *cis*-[Mn(OH)₂(H₂O)₄] é apresentada na Figura 3.19-a. O estado fundamental do isômero *cis*-[Mn(OH)₂(H₂O)₄] é sexteto, sendo que os estados de spin duplete e quarteto são, pelo menos, 40 kcal.mol⁻¹ mais altos em energia. As distâncias de ligação Mn-OH são iguais a 2,034 e 2,045 Å, e as distâncias Mn-OH₂ estão na faixa de 2,325-2,399 Å. Rosso e Morgan³⁰ contemplaram em seu estudo teórico as espécies *trans* e *cis*-[Mn(OH)₂(H₂O)₄], utilizando o funcional B3LYP e a função de base 6-311+G. Embora os autores não tenham apresentado os detalhes energéticos e estruturais, eles sugerem que o isômero *trans* é mais estável que o isômero *cis*. No presente trabalho, os cálculos realizados para o complexo *trans*-[Mn(OH)₂(H₂O)₄] indicam que a superfície de energia potencial (PES) é muito rasa, e consequentemente, difícil de ser caracterizada como um mínimo. A estrutura apresentada na Figura 3.19-b foi calculada utilizando o funcional de troca-correlação PBE e função de base TZVP. Em fase gasosa, a diferença de energia para os dois isômeros, ΔE^{ele} , é igual a 2,6 kcal.mol⁻¹. Isso significa que as duas espécies são quase degeneradas, seguindo a mesma tendência observada para a espécie [Fe(OH)₂] (seção 3.3.3).

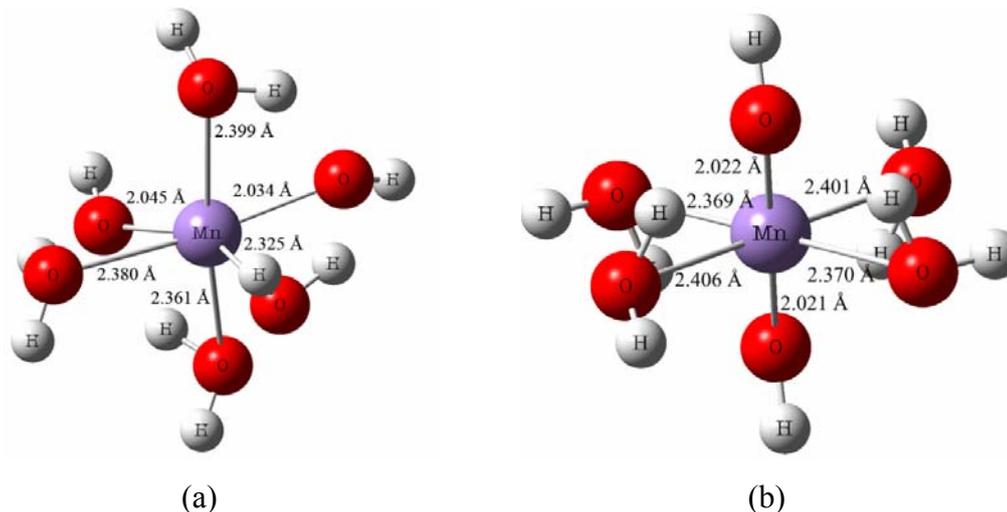


Figura 3.19 - Estrutura mais estável obtida para (a) *cis*-[Mn(OH)₂(H₂O)₄] e (b) *trans*-[Mn(OH)₂(H₂O)₄], com as distâncias de ligação Mn-O indicadas em Å.

[Mn(OH)₃]⁻

Três possíveis espécies foram estudadas para o terceiro produto de desprotonação do hexaaquamanganes (II), os isômeros *fac* e *mer*-[Mn(OH)₃(H₂O)₃]⁻ e a geometria bipirâmide trigonal [Mn(OH)₃(H₂O)₂]⁻ (Figura 3.3). Para todas as estruturas, foram calculados os estados eletrônicos duplete, quarteto e sexteto. No entanto, estas espécies não são mínimos na superfície de energia potencial e todas convergem para uma geometria trigonal plana distorcida [Mn(OH)₃]⁻ (Figura 3.20). As moléculas de água remanescentes não permanecem ligadas ao centro metálico. As distâncias de ligação Mn-OH apresentam o valor médio igual a 1,96 Å e os ângulos O-Mn-O são iguais a 115,5; 115,7 e 128,8 graus. Os estados de spin duplete e quarteto são, pelo menos, 3,0 kcal.mol⁻¹ mais altos em energia do que o estado fundamental sexteto.

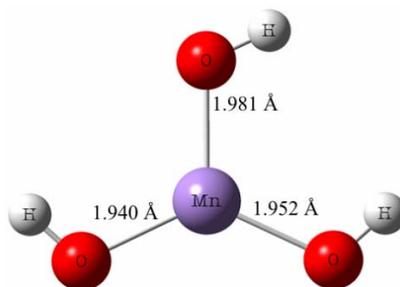


Figura 3.20 - Estrutura mais estável obtida para [Mn(OH)₃]⁻¹, com as distâncias de ligação Mn-O indicadas em Å.

[Mn(OH)₄]²⁻

Os isômeros *cis* e *trans*-[Mn(OH)₄(H₂O)₂] (Figura 3.3) não são mínimos na PES e ambos convergem para a espécie tetraédrica [Mn(OH)₄]²⁻ (Figura 3.21). As distâncias de ligação Mn-OH encontradas neste trabalho estão na faixa de 2,074-2,126 Å. A comparação entre os valores obtidos neste trabalho e dados experimentais ou teóricos torna-se inviável devido a ausência destes dados na literatura. Os estados de spin duplete e quarteto são, pelo menos, 24,0 kcal.mol⁻¹ mais altos em energia do que o estado fundamental sexteto.

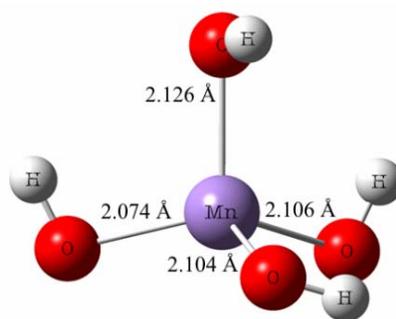
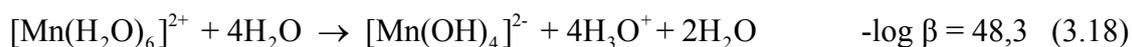
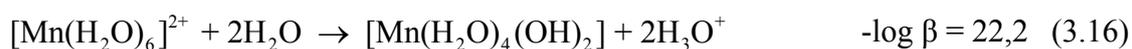


Figura 3.21 - Estrutura mais estável obtida para $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$, com as distâncias de ligação Mn-O indicadas em Å.

3.3.6- Reações de hidrólise e estimativa das constantes de formação para o íon Mn(II)

No contexto de íons metálicos em solução aquosa, a hidrólise ocorre quando uma molécula de água em solução torna-se uma base de Brønsted-Lowry para remover um próton, formando uma espécie hidroxilada (M-OH) e H_3O^+ .⁴⁷ Para o íon Mn^{2+} , as reações de hidrólise são descritas de acordo com as equações 3.15 a 3.18. Os respectivos valores para as constantes de equilíbrio experimentais também são apresentados.^{3,47}



Todas as energias estimadas e as constantes de formação para a hidrólise do íon Mn(II) em solução aquosa são apresentadas na Tabela 3.6. Como mencionado nas seções anteriores, a boa descrição do $\Delta\Delta G^{\text{solv}}$ é muito importante para a avaliação correta do $-\log(\beta)$ do processo, uma vez que os valores de $\Delta(\Delta G^{\text{solv}})$ e ΔE^{ele} apresentam a mesma ordem de magnitude. Além disso, tem sido especulado que grande parte do sucesso na estimativa de constantes de equilíbrio é devido ao cancelamento de erros entre o nível de teoria, conjuntos de base e modelo do solvente.¹⁴

Tabela 3.6 – Energias livres das reações de hidrólise do íon Mn(II) em solução aquosa (ΔG^{tot}) utilizando diferentes funções de base e funcionais XC.^{a,b}

Reações	Funções de base	ΔE^{ele}	${}^c \Delta G^{term}$	$\Delta \Delta G^{solv}$	${}^d \Delta G^{tot}$	$-\log(\beta)$
$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightarrow [Mn(OH)(H_2O)_5]^+ + H_3O^+$	BP86/TZVP	-12,2	-1,7	25,5	9,3	6,9
	BP86/A-PVTZ	-6,7	-1,6	26,8	16,1	11,8
	BLYP/TZVP	-6,2	-1,2	26,9	17,1	12,6
	BLYP/A-PVTZ	-8,9	-1,2	25,6	13,2	9,7
	PBE/TZVP	-6,3	-0,6	26,3	17,0	12,5
	PBE/A-PVTZ	-6,4	-1,0	6,6	16,8	12,4
	Experimental				14,5	10,6
$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2H_2O \rightarrow [Mn(OH)_2(H_2O)_4] + 2H_3O^+$	BP86/TZVP	64,2	0,9	-26,1	34,3	25,2
	BP86/A-PVTZ	65,7	0,5	-25,2	36,2	34,9
	BLYP/TZVP	69,5	0,2	-27,2	37,8	27,8
	BLYP/A-PVTZ	70,8	-0,1	-26,4	39,6	29,1
	PBE/TZVP	65,5	1,0	-27,5	34,2	25,1
	PBE/A-PVTZ	65,6	1,4	-26,0	36,3	26,7
	Experimental				30,3	22,2
$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 3H_2O \rightarrow [Mn(OH)_3]^- + 3H_3O^+ + 3H_2O$	BP86/TZVP	267,8	-33,8	-208,9	25,1	18,4
	BP86/A-PVTZ	276,6	-34,7	-207,8	34,1	25,0
	BLYP/TZVP	269,7	-34,0	-210,6	25,1	18,4
	BLYP/A-PVTZ	279,2	-34,8	-208,9	35,5	26,0
	PBE/TZVP	273,8	-33,7	-210,4	29,8	21,9
	PBE/A-PVTZ	282,6	-32,2	-208,6	41,8	30,6
	Experimental				47,5	34,8
$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 4H_2O \rightarrow [Mn(OH)_4]^{2-} + 4H_3O^+ + 2H_2O$	BP86/TZVP	539,7	-22,2	-448,9	63,3	46,9
	BP86/A-PVTZ	552,5	-24,4	-446,6	76,7	56,4
	BLYP/TZVP	542,6	-24,2	-451,6	62,0	45,6
	BLYP/A-PVTZ	554,7	-24,8	-458,0	67,2	49,4
	PBE/TZVP	545,5	-23,7	-450,6	66,5	48,9
	PBE/A-PVTZ	556,4	-21,5	-457,0	73,1	53,8
	Experimental				65,9	48,3

^a Todas os valores de energia são dados em kcal.mol⁻¹. ^b O meio usado no modelo PCM foi água ($\epsilon=78,4$). ^c Contribuição térmica dada a 298,15 K. A energia do ponto zero é incluída. ^d $\Delta G^{tot} = \Delta E^{ele} + \Delta G^T + \Delta(\Delta G^{solv}) - nRT \ln[H_2O]$, ΔE^{ele} (energia eletrônica no estado gasoso), ΔG^{term} (contribuição térmica incluindo energia do ponto zero), $\Delta(\Delta G^{solv})$ (energia de solvatação).

A partir de uma análise da Tabela 3.6, é possível observar que a contribuição térmica é relativamente insensível ao conjunto de funções de base. A diferença não é maior do que $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, em concordância com os trabalhos apresentados anteriormente (seções 3.3.2 e 3.3.4), em que a contribuição térmica foi realizada somente para um conjunto de funções de base. A utilização de funções de base maiores é muito importante para a descrição correta do pK_a de espécies aniônicas. A diferença na energia eletrônica, ΔE^{ele} , calculada com os conjuntos de funções de base TZVP e DZVP2 está na ordem de 13 kcal.mol^{-1} para as espécies aniônicas. No entanto, deve-se levar em conta que as constantes experimentais são normalmente associadas a um erro médio relativamente alto. Além disso, para íons metais de transição, é necessária a utilização de soluções relativamente diluídas a fim de prevenir a precipitação durante o experimento, e desta forma, contribuindo para o erro na das constantes de formação.

O valor das constantes de estabilidade, β , obtido para o funcional de troca-correlação e função de base PBE/TZVP apresenta um erro médio de 3 unidades logarítmicas em relação aos valores experimentais, exceto para a espécie $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^-$, cuja diferença está na ordem de 13 unidades logarítmicas (cerca de 18 kcal.mol^{-1}).

As energias livres estimadas para a hidrólise do íon Mn(II) foram plotadas num gráfico em função do $-\log(\beta)$, como apresentando na Figura 3.20. Os valores de $-\log(\beta)$ para as sucessivas reações de hidrólise devem se ajustar em uma reta de acordo com as relações termodinâmicas, seguindo o mesmo comportamento dos dados experimentais na Figura 3.20. Os valores calculados seguem uma mesma tendência e apresentam diferentes variações, dependendo do nível de teoria, em relação aos dados experimentais. No entanto, é importante destacar o comportamento destoante do complexo $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^-$. O valor experimental da constante de equilíbrio, β , foi obtida assumindo-se que as constantes de hidrólise são igualmente espaçadas. Esta hipótese é adequada para situações em que as várias espécies formadas pela desprotonação são similares, como por exemplo, no caso de ácidos polipróticos. Contudo, a geometria encontrada para a espécie $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^-$ é trigonal plana e as moléculas de água não são consideradas como ligantes. Com isso, as propriedades eletrônicas e termodinâmicas desta espécie são apreciavelmente diferentes da espécie octaédrica. As sucessivas desprotonações do hexaaquamanganes (II) são seguidas pela reorganização da geometria e do número de coordenação do centro metálico. Desta forma, não é surpreendente que os valores experimental e calculado neste trabalho estejam em desacordo. Por outro lado, este sistema ainda é um desafio para o tratamento via

modelo contínuo de solvente, como o PCM, pois a média do efeito do solvente é difícil de ser descrita via os métodos contínuos.

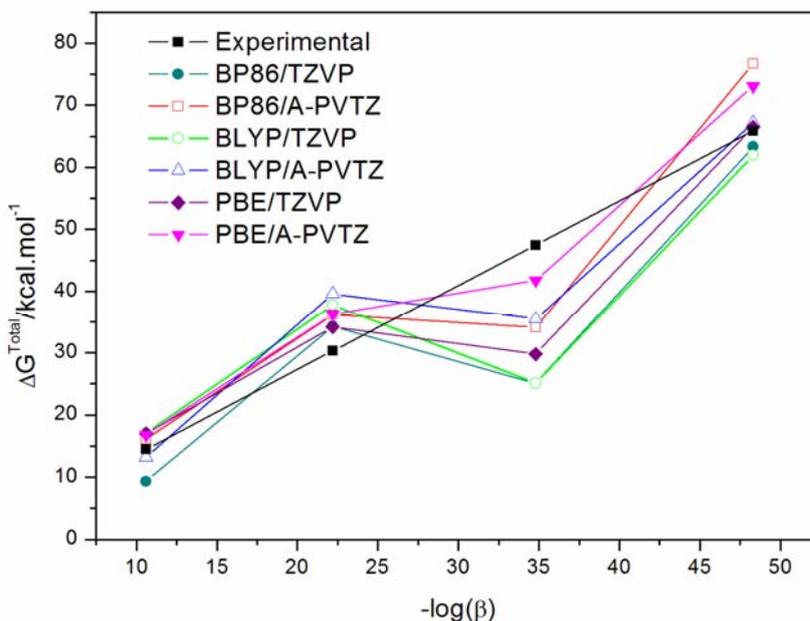


Figura 3.20 – Comparação entre a energia livre de Gibbs estimada para a hidrólise do Mn(II) e seu respectivo valor experimental.

Seguindo a análise realizada para Fe(III)-Fe(II) (seção 3.3.4), o potencial de oxidação de Mn(III)-Mn(II) também foi calculado de acordo com equação 3.19.

$$\Delta G^{\text{redox}} = -FE_{\text{redox}}^0 = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{term}} + \Delta \Delta G^{\text{solv}} - \Delta SHE \quad (3.19)$$

Sendo F a constante de Faraday, $23,06 \text{ kcal.mol}^{-1}\text{V}^{-1}$. O potencial padrão do eletrodo de hidrogênio (ΔSHE) é igual a $-102,16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-4,43 \text{ eV}$).⁵¹ O ΔE^{ele} , ΔG^{term} e $\Delta \Delta G^{\text{solv}}$ correspondem aos valores para a reação descrita pela equação 3.20.



O complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ possui estado fundamental quinteto, e o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ possui estado fundamental sexteto. No nível de teoria PBE/TZVP, ΔE^{ele} , ΔG^{term} e $\Delta \Delta G^{\text{solv}}$ foram estimados em $-400,6$; $-4,4$ e $271,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. O ΔG^{redox} estimado para o processo é igual a $-31,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e, conseqüentemente, o E_{redox}^0 estimado é igual a

1,34 V. Este valor está em bom acordo com o valor experimental de 1,56 V, ou seja, um erro médio de 4,6 kcal.mol⁻¹.

A partir do ΔE^{ele} é possível calcular o potencial de ionização vertical (PI). Seguindo a metodologia utilizada para o íon Fe(II), o PI vertical foi calculado utilizando a aproximação ΔE no nível de teoria PBE/TZVP. Na Figura 3.21, é possível observar que o PI é linearmente dependente do número de hidroxilas ligadas ao Mn(II), i.e., a medida que o número de hidroxilas aumenta o potencial de ionização diminui.

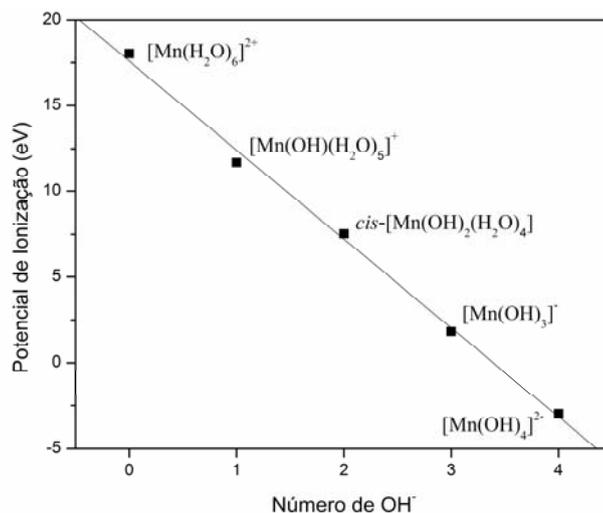


Figura 3.21 – Potencial de ionização versus o número de hidroxilas presente nos produtos de hidrólise do íon Mn(II).

Os resultados apresentados reforçam a importância de se considerar a especiação química dos agentes oxidantes e redutores na descrição do potencial redox em diferentes valores de pH. Por exemplo, as espécies hidroxiladas são predominantes em pH mais alto. Neste caso, as espécies apresentam valores menores para o potencial de ionização, o que reduz drasticamente o valor para o potencial redox. Desta forma, salientamos que a especiação química do íon Mn(II) deve ser considerada no estudo e compreensão de importantes processos envolvendo a transferência de elétrons.^{8,9}

3.4 – Considerações Finais

No presente capítulo, foram apresentados e discutidos os resultados para o estudo da hidrólise dos íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II) em solução aquosa. Os resultados apresentados evidenciam que espécies de diferentes geometrias e números de coordenação são formadas. No caso do íon Fe(III), o estado fundamental spin alto (sexteto) foi obtido,

como esperado, para todas as estruturas exceto para *cis*-[Fe(OH)₂(H₂O)₄]¹⁺, que é quarteto. Para o íon Fe(II), o estado fundamental spin alto (quinteto) também foi obtido para todas as espécies estudadas exceto para *cis*-[Fe(OH)₂(H₂O)₄]¹⁺, que é tripleto. Para o Mn(II), todas as estruturas estudadas apresentam o estado fundamental spin alto (sexteto).

A energia de solvatação estimada possui papel fundamental no cálculo da energia livre da reação. Li et al.³³ afirmaram que a inclusão de uma segunda camada de solvatação é necessária para melhorar o valor da primeira constante de desprotonação. Aguilar et al.⁵⁶ mostraram, utilizando simulação de Monte Carlo, que as moléculas de água em uma 2^a camada de solvatação do íon Fe²⁺ interagem fortemente com as moléculas da 1^a camada de solvatação. Contudo, os autores mostraram que a transição d-d para o íon Fe²⁺ pode ser adequadamente descrita utilizando somente a 1^a camada de solvatação, ou seja, utilizando a espécie [Fe(H₂O)₆]²⁺. Isso é possível porque a geometria em fase gasosa representa uma média das estruturas geradas em fase líquida para a 1^a esfera de solvatação do íon.

Os resultados apresentados neste capítulo não estão de acordo com Li et al., ou seja, não sugerem a necessidade de se utilizar um modelo contendo duas camadas de solvatação ao redor do íon metálico. Ao contrário, os resultados encontrados sugerem que a combinação das metodologias DFT e UAHF/PCM com apenas a primeira camada de solvatação explícita é suficiente para descrever a hidrólise de sistemas de camada aberta com um erro médio de 5 kcal.mol⁻¹. O sucesso desta abordagem está relacionado ao fato da geometria obtida em fase gasosa representar uma média das estruturas encontradas em fase líquida para os íons metálicos. Na primeira camada de solvatação, as moléculas de água estão ligadas ao centro metálico e são estabilizadas. Numa segunda camada, as moléculas de água estariam simplesmente ligadas por ligações de hidrogênio, e não reproduzem uma média das estruturas encontradas em fase líquida.

Além disso, sabe-se que métodos contínuos como o UAHF/PCM baseados em modelos simples não são fáceis de serem melhorados. É possível melhorar a energia eletrônica, por exemplo, utilizando cálculos de níveis mais altos, mas o mesmo não pode ser dito para o UAHF/PCM. Isto significa que ele deve ser utilizado em conjunto com uma metodologia para a energia eletrônica que forneça os melhores resultados, isto é, que haja um sinergismo entre os métodos para calcular a energia eletrônica e a energia de solvatação.

Os melhores resultados encontrados neste capítulo utilizando a combinação DFT e UAHF/PCM foram para o funcional PBE e função de base TZVP. As energias de Gibbs para a reação de hidrólise são em média de 3 a 5 kcal.mol⁻¹ diferentes dos respectivos

valores experimentais. É importante mencionar que os erros médios estimados para as constantes de hidrólise experimentais são de 1 unidade logarítmica, isto é, cerca de 1,4 kcal.mol⁻¹.

Contudo, a estimativa teórica da constante de hidrólise para o complexo [Mn(OH)₃]⁻ não está em bom acordo com os dados experimentais, com uma diferença de 18 kcal.mol⁻¹. Do ponto de vista experimental, esta estimativa não é precisa uma vez que o valor da constante é obtido assumindo-se uma progressão linear das constantes em cada etapa, sendo assim uma aproximação. Por outro lado, a energia de solvatação calculada para o [Mn(OH)₃]⁻ através do método do solvente contínuo ainda é desafiador. Embora não haja moléculas de água ligadas ao centro metálico, é esperado que o solvente possua interações específicas com o centro metálico através do eixo axial.

O potencial de ionização e o potencial de redox para as reações de redução de Fe(III) a Fe(II) e Mn(III) a Mn(II) foram calculados, sendo observado uma boa concordância com os valores experimentais. O potencial de ionização destas espécies é linearmente dependente com o número de hidroxilas ligadas ao centro metálico. Os resultados obtidos neste trabalho reforçam a importância da especiação química para a compreensão de processos envolvendo metais de transição.

Além disso, deve-se ressaltar que os parâmetros geométricos e eletrônicos dessas espécies em solução são fundamentais na compreensão de muitas reações e processos relacionados com meio ambiente. A abordagem utilizada neste trabalho pode fornecer novas informações sobre sistemas relacionados com adsorção em minerais, processos de oxidação e determinação de pK_a em superfícies minerais.

3.5 – Referências Bibliográficas:

- (1) Osseo-Asare, K.; Zeng, X. *Int. J. Min. Proces.* **2000**, 58, 319-330.
- (2) Pullin, M. J.; Cabaniss, S. E. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 4067-4077.
- (3) Morgan, J. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, 69, 35-48.
- (4) Saria, L.; Shimaoka, T.; Miyawaki, K. *Waste Manage. Res.* **2006**, 24, 134-140.
- (5) Dhungana, S.; Ratledge, C.; Crumbliss, A. L. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6274-6283.
- (6) Moses, C. O.; Nordstrom, D. K.; Herman, J. S.; Mills, A. L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, 51, 1561-1571.
- (7) Johnson, K. S.; Coale, K. H.; Berelson, W. M.; Gordon, R. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 1291-1299.
- (8) Caldeira, C. L.; Ciminelli, V. S. T.; Dias, A.; Osseo-Asare, K. *Int. J. Min. Proces.* **2003**, 72, 373-386.

- (9) Koslides, T.; Ciminelli, V. S. T. *Hydrometallurgy* **1992**, *30*, 87-106.
- (10) Zeng, X.; Osseo-Asare, K. *Colloids Surf. A* **2001**, *177*, 247-254.
- (11) Harris, D.; Loew, G. H.; Komornicki, A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3959-3965.
- (12) Kallies, B.; Meier, R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3101-3112.
- (13) Martin, R. L.; Hay, P. J.; Pratt, L. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3565-3573.
- (14) De Abreu, H. A.; De Almeida, W. B.; Duarte, H. A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 47-52.
- (15) Schuurmann, G.; Cossi, M.; Barone, V.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6706-6712.
- (16) Liptak, M. D.; Shields, G. C. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *85*, 727-741.
- (17) Liptak, M. D.; Shields, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7314-7319.
- (18) Toth, A. M.; Liptak, M. D.; Phillips, D. L.; Shields, G. C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4595-4606.
- (19) da Silva, C. O.; da Silva, E. C.; Nascimento, M. A. C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11194-11199.
- (20) Saracino, G. A. A.; Improta, R.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 411-415.
- (21) Pratuangdejkul, J.; Nosoongnoen, W.; Guerin, G. A.; Loric, S.; Conti, M.; Launay, J. M.; Manivet, P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 538-544.
- (22) Liptak, M. D.; Gross, K. C.; Seybold, P. G.; Feldgus, S.; Shields, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6421-6427.
- (23) Silva, C. O.; da Silva, E. C.; Nascimento, M. A. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2402-2409.
- (24) Aleman, C. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 461-470.
- (25) Aleman, C.; Galembeck, S. E. *Chem. Phys.* **1998**, *232*, 151-159.
- (26) Amira, S.; Spangberg, D.; Probst, M.; Hermansson, K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 496-502.
- (27) Amira, S.; Spangberg, D.; Zelin, V.; Probst, M.; Hermansson, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14235-14242.
- (28) Fouqueau, A.; Mer, S.; Casida, M. E.; Daku, L. M. L.; Hauser, A.; Mineva, T.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9473-9486.
- (29) Jarzecki, A. A.; Anbar, A. D.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2726-2732.
- (30) Rosso, K. M.; Morgan, J. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 4223-4233.
- (31) Rotzinger, F. P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1510-1527.
- (32) Kubicki, J. D. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8756-8762.
- (33) Li, J.; Fisher, C. L.; Chen, J. L.; Bashford, D.; Noodleman, L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4694-4702.
- (34) Rustad, J. R.; Dixon, D. A.; Rosso, K. M.; Felmy, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3234-3235.
- (35) *Program deMon 2004 - Version 1.1.0 exp, Aug. 2004*; Koester, A. M.; Flores, R.; Geudtner, G.; Goursot, A.; Heine, T.; Patchkovskii, S.; Reveles, J. U.; Vela, A.; Salahub, D.; 2004
- (36) *Gaussian 03, Revision D.01*; M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, ; M. A. Robb, J. R. C., J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, ; K. N. Kudin, J. C. B., J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, ; V. Barone, B. M., M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, ; G. A. Petersson, H. N., M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, ; R. Fukuda, J. H., M.

Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, ; H. Nakai, M. K., X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev, A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; P. Y. Ayala, K. M., G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, ; V. G. Zakrzewski, S. D., A. D. Daniels, M. C. Strain, ; O. Farkas, D. K. M., A. D. Rabuck, K. Raghavachari, ; J. B. Foresman, J. V. O., Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, ; J. Cioslowski, B. B. S., G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, ; I. Komaromi, R. L. M., D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, ; C. Y. Peng, A. N., M. Challacombe, P. M. W. Gill, ; B. Johnson, W. C., M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,;Gaussian, Inc.;2004

(37) Guimaraes, L. *Estudo da Especificação Química do Fe³⁺ e Fe²⁺ em Meio Aquoso a Partir de Cálculos DFT : Implicações para o Mecanismo de Oxidação da Pirita.*, UFMG, 2003.

(38) Pliego, J. R. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 145-149.

(39) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Molecular Thermodynamics*; University Science Books: Sausalito, 1999.

(40) Chang, C. M.; Wang, M. K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 46-50.

(41) D'Angelo, P.; Benfatto, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4505-4514.

(42) Herdman, G. J.; Neilson, G. W. *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, 4, 627-638.

(43) Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1157-1204.

(44) Lopes, L.; Laat, J.; Legube, B. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2505-2517.

(45) Martin, R. B. *J. Inorg. Biochem.* **1991**, 44, 141-147.

(46) *NIST: Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*; Martell, A. E.; Smith, R. M.; Motekaitis, R. J.; Texas A & M University: College Station; 1997

(47) Baes, C. F.; Mesmer, R. E. *The hydrolysis of cations*; John Wiley: New York, 1976.

(48) Tsuzuki, S.; Lüthi, H. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3949.

(49) Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Murillo, C. A.; Quesada, J. F. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4861-4867.

(50) Montgome.H; Chastain, R. V.; Natt, J. J.; Witkowsk.Am; Lingafel.Ec *Acta Crystallographica* **1967**, 22, 775-&.

(51) Reiss, H.; Heller, A. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4207-4213.

(52) Asthagiri, D.; Pratt, L. R.; Paulaitis, M. E.; Rempe, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1285-1289.

(53) Guo, Q. L.; Zhu, W. X.; Dong, S. J.; Ma, S. L.; Yan, X. *J. Mol. Struct.* **2003**, 650, 159-164.

(54) Ma, J. F.; Yang, J.; Liu, J. F. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, 59, M478-M480.

(55) Ma, Z. J.; Tao, J.; Huang, R. B.; Zhang, L. S. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, 61, M1-M2.

(56) Aguilar, C. M.; De Almeida, W. B.; Rocha, W. R. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 449, 144-148.

Capítulo 4

Estudo da hidrólise de íons metálicos em solução aquosa através de cálculos DFT/PCM

4.1 – Introdução

As interações entre íons metálicos e água, como nos processos de hidratação e hidrólise, apresentam um papel importante na regulação das espécies, reatividade e mobilidade dos íons metálicos em meio aquoso. No capítulo 3, foram apresentados resultados teóricos para a investigação da especiação química de íons metálicos em solução aquosa. Com esse estudo, buscou-se auxiliar na compreensão das principais espécies em solução, fornecendo parâmetros estruturais e energéticos escassos na literatura. A abordagem teórica adotada foi (i) utilização de um modelo contendo moléculas de água explícitas ao redor do íon metálico em sua primeira esfera de coordenação; (ii) utilização da teoria do funcional de densidade para o cálculo das energias livres das reações em fase gasosa; (iii) utilização do modelo contínuo PCM para a obtenção das energias livres de solvatação; (iv) estimativa das constantes de estabilidade via o uso de um ciclo termodinâmico, em que moléculas de água atuam como reagentes e moléculas de H_3O^+ são produzidas na reação. Embora essa combinação de metodologias escolhida e aplicada forneça resultados satisfatórios para os sistemas de interesse do nosso grupo de pesquisa, ainda existem vários fatores que são alvos de questionamentos e discussões na literatura. Alguns exemplos destes fatores são: (i) as deficiências do modelo do solvente contínuo em tratar sistemas iônicos; (ii) a utilização de moléculas de água explícitas para o cálculo correto do pK_a ; (iii) a escolha do ciclo termodinâmico e (iv) correção do estado padrão para moléculas de água. Desta forma, pode-se dizer que o cálculo da energia livre de solvatação, principalmente de solutos carregados, é ainda um tópico de controvérsias na literatura.¹⁻⁵

Num artigo recente, Bryantsev et al.⁴ levantaram questões sobre o cálculo da energia livre de solvatação, utilizando modelos contínuos, e afirmaram que existem trabalhos publicados na literatura em que foram cometidos erros sistemáticos no cálculo da energia livre.⁶⁻¹¹ De acordo com os autores, o cálculo preciso da energia livre de hidratação

para íons ainda permanece desafiador, pois os modelos do solvente contínuo são inadequados para tratar solutos iônicos, principalmente ânions, uma vez que estes solutos possuem maior densidade de carga e fortes interações soluto-solvente. Na tentativa de se superar certas deficiências dos modelos do solvente contínuo, tornou-se comum adicionar moléculas de solvente explícitas no tratamento de sistemas iônicos. Por exemplo, Pliego e Riveros¹² relataram que o modelo do solvente incluindo 2 ou 3 moléculas explícitas gera valores de pK_a para 17 moléculas orgânicas em bom acordo com o valor experimental, quando comparado ao cálculo usando somente o modelo do solvente. Já no caso de íons metálicos é ideal incluir, pelo menos, moléculas de água na primeira esfera de coordenação.

No entanto, Bryantsev et al.⁴ são polêmicos ao levantarem a questão sobre qual ciclo termodinâmico deve ser utilizado no cálculo da energia livre de reação, principalmente no fato da necessidade de correção do estado padrão para as moléculas de água. Frequentemente, o cálculo da energia de reações de desprotonação (pK_a), formação de clusters, formação de complexos, dentre outros, é obtido utilizando-se um ciclo termodinâmico. Por exemplo, na Figura 4.1 é apresentado um ciclo termodinâmico para o cálculo de pK_a .

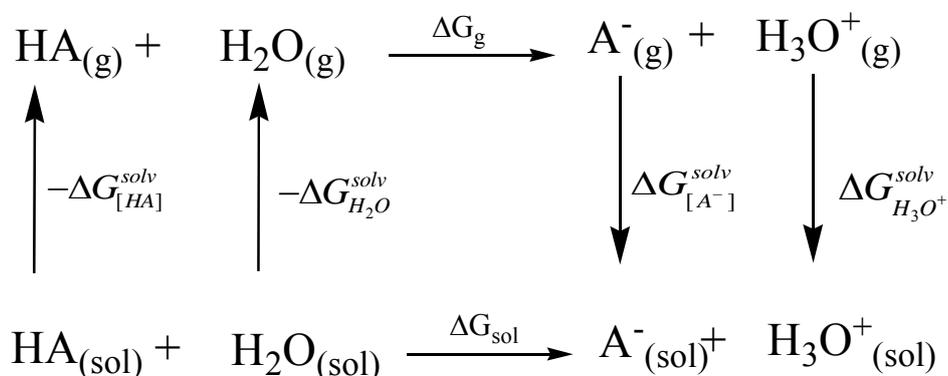


Figura 4.1 – Ciclo termodinâmico ilustrando o processo de desprotonação de um ácido.

Contudo, segundo Bryantsev et al.,⁴ existem metodologias publicadas que resultam em erros sistemáticos no cálculo da energia livre devido à forma incorreta de realizar a correção do estado padrão para as moléculas de água presente no ciclo termodinâmico escolhido. A maioria das tabelas de energia livre de solvatação experimentais e calculadas são baseadas na definição de solvatação, dada por Ben-Naim,¹³ como a transferência de um soluto de um gás ideal hipotético a 1 mol.L⁻¹ para uma solução ideal 1 mol.L⁻¹ em diluição infinita. Embora esta convenção seja aceita para espécies solvatadas, ela ainda causa confusão quando a água atua como uma espécie solvatada (soluto) e solvente (vide ciclo

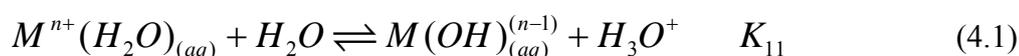
termodinâmico na Figura 4.1). Para a água pura [H₂O(l)] a T=298 K, isto corresponde a concentração de 55,5 mol.L⁻¹, o que equivale a uma correção de nRTln[H₂O] na energia livre de solvatação calculada. No entanto, alguns autores utilizam a energia de vaporização para descrever a transferência da água da fase líquida para a fase gasosa, o que resulta no estado padrão de 1 atm para água enquanto as outras espécies permanecem no estado padrão de 1mol.L⁻¹. Segundo Bryantsev et al.⁴, a escolha incorreta do estado padrão da água leva a um erro sistemático no cálculo do pK_a¹ e contraria a definição de Ben-Naim. Contudo, é importante ressaltar que Bem-Naim, em seu mais recente livro, apresenta uma definição de solvatação em que não há necessidade de definir o estado padrão para o soluto nas fases gasosa e líquida.¹⁴

Desta forma, observa-se que a abordagem correta para o cálculo da energia livre de reação em solução aquosa ainda permanece em aberto, principalmente no caso de íons metálicos, embora existam aproximações consistentes que fornecem bons resultados.

No nosso caso, mostramos que a abordagem utilizada foi adequada, pois permitiu tratar alguns íons metálicos em solução aquosa com razoável precisão, como apresentado no capítulo 3. Além disso, outros trabalhos realizados no grupo com a mesma metodologia também levaram a bons resultados.¹⁵⁻¹⁸ Contudo, surge o questionamento, se o modelo químico utilizado e o método para estimar a energia de solvatação seriam adequados para descrever propriedades estruturais e constantes de formação de outros sistemas, como por exemplo, a primeira reação de hidrólise dos íons divalentes Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, e o íon trivalente Al³⁺. Cabe neste momento retomarmos o conceito de hidrólise visto no capítulo anterior.

4.1.1 – Reações de hidrólise de íons metálicos em solução aquosa

As reações de hidrólise de íons metálicos em solução aquosa são essenciais em muitos processos químicos e industriais.¹⁹ Literalmente, hidrólise significa “quebra pela água”. Contudo, no contexto de íons em solução, a hidrólise ocorre quando os prótons nas moléculas de água ligadas ao centro metálico atingem um nível de “acidez” e quando uma molécula de água livre no meio, uma base de Bronsted, remove um próton, formando uma espécie hidroxilada (M-OH) e H₃O⁺.²⁰ A equação 4.1 é utilizada para descrever esta reação de hidrólise.



O processo de solvatação e hidrólise de íons metálicos pela água não é somente um dos aspectos mais fundamentais da química em solução, mas também é uma área em que a compreensão detalhada ainda é escassa.

A maioria dos trabalhos teóricos já realizados para íons metálicos em solução aquosa contemplam somente os íons hidratados,^{5,21-24} e poucos trabalhos abordam reações de hidrólise.²⁵⁻²⁸

No presente trabalho, foi realizado um estudo para a reação da 1ª hidrólise de diversos íons metálicos em solução aquosa. O objetivo é avaliar a eficácia da metodologia para outros sistemas. Após definir as espécies mais estáveis, as constantes de equilíbrio para as reações de desprotonação foram estimadas, utilizando a combinação das metodologias DFT e UAHF/PCM, e comparadas com os dados experimentais disponíveis. A capacidade de descrição do processo de hidrólise em solução aquosa através da abordagem teórica escolhida será discutida brevemente nas considerações finais.

4.2 – Abordagem Computacional

A metodologia teórica utilizada foi idêntica à metodologia utilizada no capítulo 3. Decidiu-se por utilizar o funcional de troca-correlação PBE e função de base TZVP devido a melhor descrição dos íons metálicos estudados no capítulo anterior.²⁹ A primeira esfera de coordenação dos íons foi completamente preenchida com moléculas de água, sendo o número de coordenação de todas as espécies iguais a 6. As energias de solvatação foram calculadas utilizando o modelo UAHF/PCM, implementado no programa Gaussian 03.³⁰ A energia livre de Gibbs para a reação de hidrólise foi calculada utilizando um ciclo termodinâmico similar ao apresentado no capítulo 3 (Figura 3.4). Todas as estruturas foram caracterizadas como mínimos na Superfície de Energia Potencial através da análise das frequências harmônicas.

4.3 – Resultados e discussões

4.3.1 – Análise Estrutural para os íons metálicos

Neste trabalho, estudou-se a 1ª reação de hidrólise para os íons de metais de transição: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , e para o íon Al^{3+} . Os resultados obtidos e apresentados no capítulo 3 para os íons Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , também foram incluídos nas análises dos resultados.

Na Tabela 4.1 são apresentados: configuração eletrônica, estado de spin e distâncias de ligação M-OH₂ e M-OH dos complexos estudados. A partir da Tabela 4.1, é possível observar que todas as espécies estudadas são de spin alto, uma vez que os ligantes H₂O e OH⁻ são π doadores e geram um campo ligante fraco. O desdobramento dos níveis de energia dos orbitais d não é grande o suficiente na presença destes ligantes e, conseqüentemente, a configuração de spin alto é preferida tendo em vista a maior energia de troca.

Tabela 4.1 – Configuração eletrônica e multiplicidade de spin, e distâncias de ligação M-OH₂ e M-OH para os íons metálicos estudados.^a

Íon	configuração	Estado de spin	Espécies estudadas	Distâncias M-OH ₂ (Å)	Distância M-OH (Å)
Mn ²⁺	d ⁵	sexteto	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	2,10	----
	t _{2g} ³ e _g ²		[Mn(OH)(H ₂ O) ₅] ¹⁺	2,25 a 2,30	1,96
Fe ²⁺	d ⁶	quinteto	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	2,11 (2) e 2,16	----
	t _{2g} ⁴ e _g ²		[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ¹⁺	2,18 a 2,32	1,83
Co ²⁺	d ⁷	quarteto	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	2,09; 2,10 e 2,15	---
	t _{2g} ⁵ e _g ²		[Co(OH)(H ₂ O) ₅] ¹⁺	2,15; 2,20 e 2,23	1,88
Ni ²⁺	d ⁸	triplete	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	2,09	----
	t _{2g} ⁶ e _g ²		[Ni(OH)(H ₂ O) ₅] ¹⁺	2,12	1,80
Cu ²⁺	d ⁹	duplete	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	2,03 e 2,34 (2)	----
	t _{2g} ⁶ e _g ³		[Cu(OH)(H ₂ O) ₃] ¹⁺	2,09 a 2,20	1,87
Zn ²⁺	d ¹⁰	simpleto	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	2,12	----
	t _{2g} ⁶ e _g ⁴		[Zn(OH)(H ₂ O) ₃] ¹⁺	2,06 a 2,10	1,81
Fe ³⁺	d ⁵	sexteto	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	2,07	----
	t _{2g} ³ e _g ²		[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	2,10 e 2,16	1,76
Al ³⁺	d ⁰	simpleto	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	1,95	-----
			[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	1,98 a 2,01	1,72

^a Distâncias de ligações obtidas para o nível de teoria PBE/TZVP. Em parênteses, o número de ligações com determinada distância.

As energias de ligação M-O dos complexos investigados podem ser correlacionados de acordo com a Teoria do Campo Ligante (TCL). Os orbitais d de um íon metálico sob o

efeito de um campo ligante octaédrico são separados em orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}), de mais baixa energia, e e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}), de mais alta energia em relação a um campo esférico, veja Figura 4.2. Na Figura 4.2-a, é mostrado o diagrama de orbitais moleculares provenientes da combinação dos orbitais atômicos 3d 4s e 4p do metal e dos orbitais de simetria σ do ligante. Os três orbitais t_{2g} do metal permanecem não ligantes, pois não possuem simetria adequada em relação aos orbitais σ do ligante. Na Figura 4.2-b, é apresentado o diagrama dos orbitais moleculares provenientes da combinação dos orbitais de simetria π dos ligantes com os orbitais t_{2g} do metal. Neste caso os orbitais t_{2g} do metal deixam de ser não ligantes e passam a ser antiligantes.

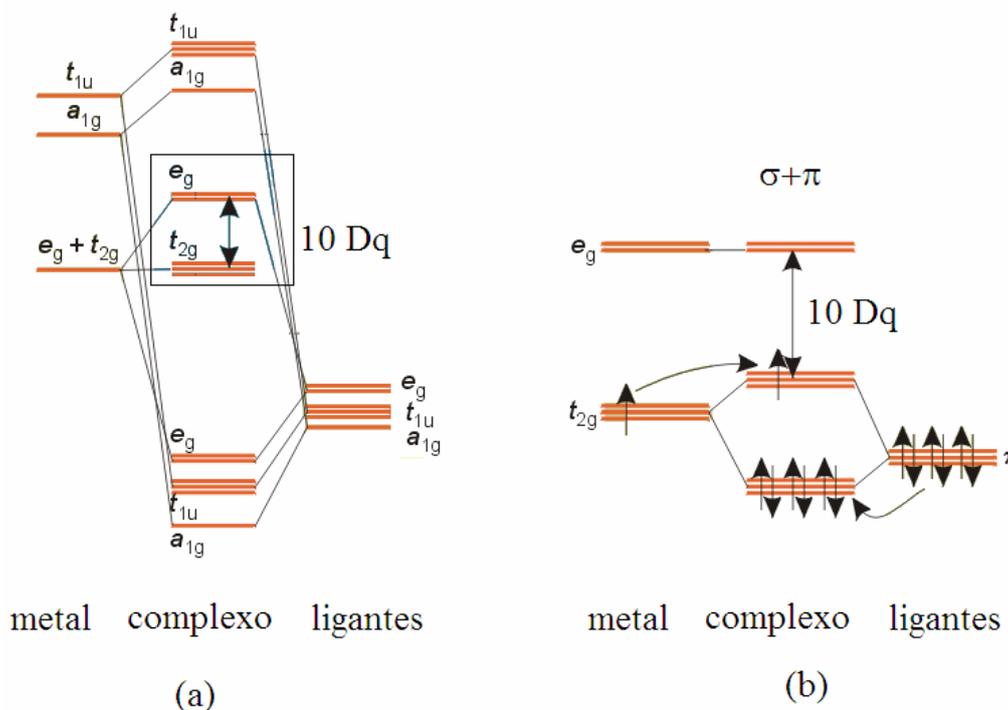


Figura 4.2 – Níveis de energia dos orbitais moleculares de um complexo octaédrico. Efeito da ligação dos orbitais (a) σ e (b) π no parâmetro de desdobramento do campo ligante.

A ocupação dos elétrons nos orbitais t_{2g} e e_g influencia nas distâncias de ligação M-OH₂. Geralmente, observa-se que as distâncias de ligação entre o íon metálico e as moléculas de água são menores em complexos spin baixo do que em complexos spin alto. Por exemplo, no caso do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, a espécie com multiplicidade de spin sexteto apresenta distâncias de ligação Fe-O iguais a 2,07 Å enquanto o duplete apresenta distâncias médias de ligação Fe-O iguais a 1,98 Å, no nível de teoria PBE/DZVP2. Os elétrons nos orbitais e_g , tem caráter antiligante e de ligação σ em relação a ligação química

M-O. Em consequência disso, os ligantes ao longo dos eixos cartesianos de um íon metálico, cujos orbitais e_g estão ocupados, terão suas distâncias de ligação aumentadas devido a diminuição da ordem de ligação química.^{31,32}

Além disso, observa-se variações nas distâncias de ligação M-O em função do número de ocupação dos orbitais d. No caso das configurações eletrônicas d^0 , d^5 , d^8 e d^{10} , os elétrons estão distribuído uniformemente nos 5 orbitais d, e consequentemente, a estrutura resultante da otimização de geometria apresenta 6 ligações M-O iguais (análise válida para o caso spin alto). Este é o caso dos complexos $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Já no caso das configurações d^6 , d^7 e d^9 , a assimetria observada na distribuição eletrônica nos orbitais d causa um efeito de distorção tetragonal na estrutura (Efeito Jahn-Teller, veja Figura 4.3), e os comprimentos de ligação M-O nos diferentes eixos tornam-se diferentes.

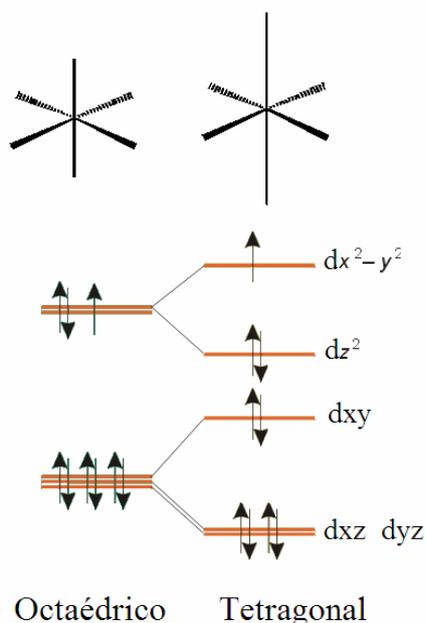


Figura 4.3 – Efeito da distorção tetragonal em relação às energias dos orbitais d. A ocupação eletrônica mostrada é para um complexo d^9 .

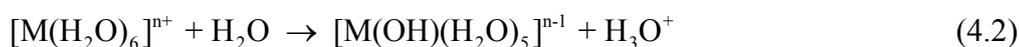
O exemplo mais pronunciado da distorção tetragonal apresentado na Tabela 4.1 é o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. O íon Cu^{2+} têm dois elétrons no orbital $d_{x^2-y^2}$ e um elétron em d_{z^2} (ou vice versa). Como os ligantes posicionam-se sobre os eixos cartesianos e na direção destes dois orbitais, a distorção no comprimento de ligação torna-se mais acentuada. Contudo, o efeito Jahn-Teller ocorre em menor intensidade no caso da

assimetria nos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , que não interagem frontalmente com os ligantes, mas interagem via ligação π com os orbitais dos ligantes.³³ Esse é o caso dos complexos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

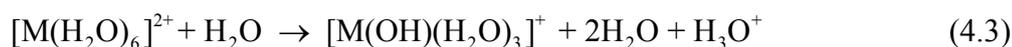
Quando uma molécula de água no íon hexaaqua é substituída por um grupo OH no processo de formação de uma espécie hidrolisada, observa-se a perda da simetria octaédrica dos orbitais e uma variação nas distâncias de ligação M-OH₂ no complexo formado. Se considerarmos uma substituição de ligante na direção do eixo z, o orbital que está orientado ao longo deste eixo, d_{z^2} , e os que possuem componentes na direção z sofrerão maior alteração.

4.3.2 – Estimativa das constantes de formação para a 1ª reação de hidrólise de íons metálicos.

As energias livres de Gibbs obtidas para as reações de hidrólise são apresentadas na Tabela 4.2. Inicialmente, todas as estruturas estudadas foram consideradas octaédricas, como é descrito na reação 4.2.



No entanto, observou-se que a espécie mais estável para o primeiro produto de hidrólise dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} é tetracoordenada, e desta forma, a reação de hidrólise destes íons é descrita pela equação 4.3.



Sendo $\text{M}=\text{Cu}^{2+}$ e Zn^{2+} .

Na Figura 4.4, é apresentado um gráfico comparativo entre os valores estimados e os valores experimentais para o $-\log(\beta)$ da primeira hidrólise de cátions metálicos. Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.2 e Figura 4.4, podemos perceber que parte do sucesso na estimativa das constantes de equilíbrio deve-se ao cancelamento de erros entre o nível de teoria, o conjunto de funções de base e o modelo do solvente empregado. O sucesso desta abordagem depende do modelo do solvente representar corretamente as espécies em meio aquoso. No entanto, observa-se que a metodologia utilizada não descreve bem a reação de hidrólise de alguns íons estudados, dentre eles Co^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} . A combinação de metodologias DFT e UAHF/PCM pode ser aplicada com sucesso para espécies estáveis, cuja geometria em fase gasosa represente uma média

das estruturas geradas em fase líquida. Além disso, o modelo PCM deve ser capaz de determinar um valor razoável para o ΔG de solvatação, o que nem sempre é possível, devido às limitações do modelo.

Tabela 4.2 – Energias livres para a primeira hidrólise de íons metálicos em solução aquosa (ΔG^{tot}).^{a,b} As equações químicas para as reações de hidrólise são apresentadas nas equações 4.2 e 4.3.

	ΔE^{ele}	$\Delta G^{\text{term c}}$	$\Delta(\Delta G^{\text{solv}})$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	$\Delta G^{\text{exp e}}$	$-\log \beta^e$
Mn ²⁺	-6,3	-0,6	26,3	17,0	14,5	12,5 (10,6)
Fe ²⁺	-15,5	8,7	25,4	16,2	12,8	11,9 (9,4)
Co ²⁺	-19,0	1,6	27,2	7,4	12,6	5,4 (9,2)
Ni ²⁺	-19,8	0,6	34,8	13,2	13,0	9,7 (9,5)
Cu ²⁺	-1,34	-21,2	31,6	11,5	10,9	8,4 (8,0)
Zn ²⁺	20,07	-21,2	-1,1	0,13	12,4	0,1 (9,0)
Al ³⁺	-131,4	-1,2	154,3	19,3	7,53	14,1 (5,5)
Fe ³⁺	-147,8	4,8	147,0	1,6	3,0	1,2 (2,2)

^a Todas os valores de energia são dados em kcal.mol⁻¹. ^b O meio usado no modelo PCM foi água ($\epsilon=78.4$).

^c Contribuição térmica dada a 298,15 K. ^d $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{term}} + \Delta(\Delta G^{\text{solv}}) - nRT \ln[H_2O]$, ΔE^{ele} (energia eletrônica no estado gasoso), ΔG^{term} (contribuição térmica incluindo energia do ponto zero), ΔG^{solv} (energia de solvatação). ^e Os valores entre parênteses correspondem aos valores experimentais.³⁴ Nível de teoria utilizado: PBE/TZVP

Alguns questionamentos quanto ao número de coordenação (NC) dos íons investigados podem ser levantados uma vez que foram observados, para o primeiro produto de hidrólise, íons hexacoordenados e tetracoordenados, embora o aquocomplexo fosse sempre hexacoordenado (equações 4.1 e 4.2). No trabalho de Dudev et al.³⁵, são analisados a partir do banco de dados *Cambridge Structural Database* os fatores que governam o NC de complexos metálicos. Os resultados sugerem que o NC é afetado pelo raio do íon metálico e da capacidade coordenadora do ligante. Ligantes aniônicos tendem a se repelir, diminuindo o NC. Por outro lado, o raio do íon metálico está diretamente relacionado à capacidade do íon de acomodar os ligantes em sua volta.

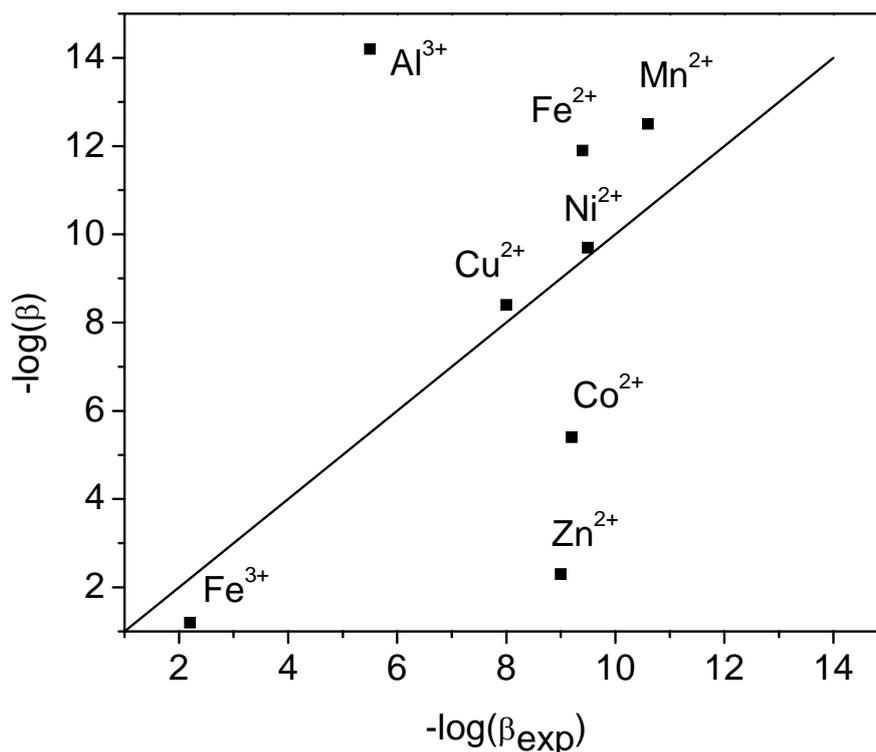


Figura 4.4 – Valores estimados versus valores experimentais de $-\log(\beta)$ para a reação da primeira hidrólise de íons metálicos em solução.

O íon Zn^{2+} apresenta a primeira esfera de coordenação flexível, e pode acomodar ligantes num NC igual a 4,5 ou 6.²³ O NC é igual a 6 quando o íon Zn^{2+} está coordenado somente a moléculas de água. Quando ele está ligado a sítios enzimáticos, o NC é igual a 4, mas pode aumentar para 5 durante o curso de um processo catalítico.²³ O íon Zn^{2+} apresenta configuração $3d^{10}$, camada fechada, e não possui energia de estabilização do campo ligante. Um menor raio iônico, quando comparado com os outros íons estudados, influencia na acomodação de um número menor de ligantes.

Embora os resultados obtidos neste trabalho para a 1ª hidrólise do íon Cu^{2+} , partindo do íon hexacoordenado, estejam em bom acordo com a constante de hidrólise experimental, não se pode descartar a possível presença de um íon pentacoordenado.³⁶ Uma combinação de investigações experimentais (substituição isotópica para método difração de nêutrons) e teóricas³⁷ (simulação de dinâmica molecular) revelaram a formação do íon pentacoordenado $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ em solução aquosa. Contudo, uma comparação entre as espécies hexa e penta coordenadas, através da metodologia utilizada neste trabalho, revela que a espécie hexacoordenada é mais estável.

No caso do íon Al^{3+} , resultados experimentais recentes para a hidrólise deste íon evidenciam a dificuldade de modelar um sistema através de uma única espécie. De acordo com um estudo experimental baseado em dados de ressonância magnética nuclear de ^{17}O (NMR) publicado por Swaddle et al.³⁸ a espécie mais estável formada na hidrólise do Al^{3+} é pentacoordenada e possui geometria bipirâmide trigonal. O valor da constante de equilíbrio estimada para a espécie definida neste trabalho como mais estável, hexacoordenada, é 8 unidades logarítmicas maior do que o valor experimental. Os resultados para o íon Al^{3+} serão discutidos com mais detalhes no capítulo 6.

4.4 – Considerações Finais:

Neste capítulo, foram apresentados os resultados para o estudo da primeira hidrólise de diversos íons metálicos, utilizando a mesma metodologia aplicada aos sistemas estudados no capítulo 3. Os resultados obtidos indicam que a combinação de metodologias DFT/PCM é adequada para a descrição da hidrólise dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} em solução aquosa. Além disso, o sucesso desta abordagem está relacionado a capacidade do modelo do solvente representar corretamente as espécies em meio aquoso. A reação de hidrólise para os íons Co^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} não foi bem descrita, observando discrepância entre os valores calculados e experimentais acima dos valores esperados.

O sucesso na definição de íons metálicos em solução aquosa depende de vários fatores, como a definição das espécies em fase gasosa, a estabilização da ligação metal-água, contribuição devido a estabilização do campo cristalino, e labilidade das moléculas de água, estimativa da energia de solvatação.

O artigo de revisão de Rode et al.³⁹ apresenta importantes resultados para a solvatação de íons metálicos em solução aquosa. Utilizando simulação de Dinâmica Molecular no formalismo QM/MM, os autores mostraram que os metais de transição apresentam características comuns, como uma primeira camada de solvatação contendo 6 moléculas de água ao redor do íon metálico sem trocas observáveis no tempo de simulação de 20-30 ps. Além disso, os íons alcalinos, alcalinos terrosos e alguns metais pesados apresentam uma camada de solvatação muito lábil, e podem trocar sua coordenação em escala de picosegundos, resultando na presença de várias espécies com diferentes coordenações.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a metodologia utilizada é capaz de descrever as constantes de hidrólise de íons metálicos desde que a geometria obtida em

fase gasosa, a partir de cálculo quântico, represente uma média estatística das estruturas geradas em uma simulação Monte Carlo ou de Dinâmica Molecular. Desta forma, a metodologia utilizada não é capaz de descrever corretamente espécies muito lábeis, como o íon Al^{3+} .

4.5 – Referências Bibliográficas:

- (1) Vreven, T.; Mennucci, B.; da Silva, C. O.; Morokuma, K.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 62-72.
- (2) Pliego, J. R. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 145-149.
- (3) Pliego, J. R. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 246-247.
- (4) Bryantsev, V. S.; Diallo, M. S.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9709-9719.
- (5) Bryantsev, V. S.; Diallo, M. S.; van Duin, A. C. T.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9104-9112.
- (6) Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theor. Comput.* **2005**, *1*, 1133-1152.
- (7) Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16066-16081.
- (8) Silva, C. O.; da Silva, E. C.; Nascimento, M. A. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2402-2409.
- (9) Zhan, C. G.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11534-11540.
- (10) Zhan, C. G.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9737-9744.
- (11) Zhan, C. G.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2020-2029.
- (12) Pliego, J. R.; Riveros, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7434-7439.
- (13) Ben-Naim, A. *Solvation Thermodynamics*; Plenum Press: New York, 1987.
- (14) Ben-Naim, A. *Molecular Theory of Solvation*; Oxford: New York, 2006.
- (15) Teixeira, M. C.; Ciminelli, V. S. T.; Dantas, M. S. S.; Diniz, S. F.; Duarte, H. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *315*, 128-134.
- (16) De Abreu, H. A.; Guimaraes, L.; Duarte, H. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7713-7718.
- (17) de Noronha, A. L. O.; Duarte, H. A. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1708-1716.
- (18) Santos, J. M. D.; Carvalho, S.; Panjago, E. B.; Duarte, H. A. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *95*, 14-24.
- (19) Bochatay, L.; Persson, P.; Sjoberg, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229*, 584-592.
- (20) Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; Wiley: Chichester, 1997.
- (21) Kritayakornupong, C. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *441*, 226-231.
- (22) Rosso, K. M.; Smith, D. M. A.; Dupuis, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5242-5248.
- (23) Bock, C. W.; Markham, G. D.; Katz, A. K.; Glusker, J. P. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 100-112.
- (24) Asthagiri, D.; Pratt, L. R.; Paulaitis, M. E.; Rempe, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1285-1289.
- (25) Rustad, J. R.; Dixon, D. A.; Rosso, K. M.; Felmy, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3234-3235.
- (26) Sisley, M. J.; Jordan, R. B. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10758-10763.

- (27) Zhu, M. Q.; Pan, G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7648-7652.
- (28) Rosso, K. M.; Rustad, J. R.; Gibbs, G. V. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8133-8138.
- (29) *Program deMon 2004 - Version 1.1.0 exp, Aug. 2004*; Koester, A. M.; Flores, R.; Geudtner, G.; Goursot, A.; Heine, T.; Patchkovskii, S.; Reveles, J. U.; Vela, A.; Salahub, D.; 2004
- (30) *Gaussian 03, Revision D.01*; M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, ; M. A. Robb, J. R. C., J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, ; K. N. Kudin, J. C. B., J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, ; V. Barone, B. M., M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, ; G. A. Petersson, H. N., M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, ; R. Fukuda, J. H., M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, ; H. Nakai, M. K., X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev, A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; P. Y. Ayala, K. M., G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, ; V. G. Zakrzewski, S. D., A. D. Daniels, M. C. Strain, ; O. Farkas, D. K. M., A. D. Rabuck, K. Raghavachari, ; J. B. Foresman, J. V. O., Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, ; J. Cioslowski, B. B. S., G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, ; I. Komaromi, R. L. M., D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, ; C. Y. Peng, A. N., M. Challacombe, P. M. W. Gill, ; B. Johnson, W. C., M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,; Gaussian, Inc.; 2004
- (31) Cotton, F. A. In *Collected Readings in Inorganic Chemistry* Galloway, G., (Ed.); Journal of Chemical Education: Easton, 1972; Vol. II, p 13-22.
- (32) Jones, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*; Bookman: Porto Alegre, 2002.
- (33) Oliveira, O. A. In *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*; Faria, R. F., (Ed.); Átomo: Campinas, 2005, p 19-.
- (34) Baes, C. F.; Mesmer, R. E. *The hydrolysis of cations*; John Wiley: New York, 1976.
- (35) Dudev, M.; Wang, J.; Dudev, T.; Lim, C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1889-1895.
- (36) de Almeida, K. J.; Rinkevicius, Z.; Hugosson, H. W.; Ferreira, A. C.; Agren, H. *Chem. Phys.* **2007**, *332*, 176-187.
- (37) Pasquarello, A.; Petri, I.; Salmon, P. S.; Parisel, O.; Car, R.; Toth, E.; Powell, D. H.; Fischer, H. E.; Helm, L.; Merbach, A. E. *Science* **2001**, *291*, 856-859.
- (38) Swaddle, T. W.; Rosenqvist, J.; Yu, P.; Bylaska, E.; Phillips, B. L.; Casey, W. H. *Science* **2005**, *308*, 1450-1453.
- (39) Rode, B. M.; Schwenk, C. F.; Hofer, T. S.; Randolf, B. R. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2993-3006.

Capítulo 5

Nanotubos de imogolita: Estudo da estabilidade, propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas.

5.1 – Introdução

A imogolita é um mineral aluminossilicato de baixa cristalinidade encontrado em solos de regiões vulcânicas e espodossolos,^{A,1} composto por nanotubos (NTs) de paredes simples. A estrutura tubular da imogolita foi proposta em 1972 por Cradwick et al.² a partir de dados de difração de elétrons. A parede do nanotubo é constituída por grupos ortosilicatos ligados aos sítios octaédricos vacantes de uma camada de gibbsita (Figura 5.1). A ligação do grupo ortosilicato (via 3 átomos de oxigênio) à unidade hexagonal da gibbsita gera uma instabilidade na estrutura plana, devido ao encurtamento de distâncias interatômicas e tensão em ângulos de ligação, resultando na formação do nanotubo. A superfície interna do NT é composta por grupos Si-OH e a superfície externa por grupos Al-OH. A fórmula estequiométrica da imogolita é $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ e indica a seqüência em que os átomos são encontrados passando da superfície exterior para a superfície interior do tubo (Figura 5.1).

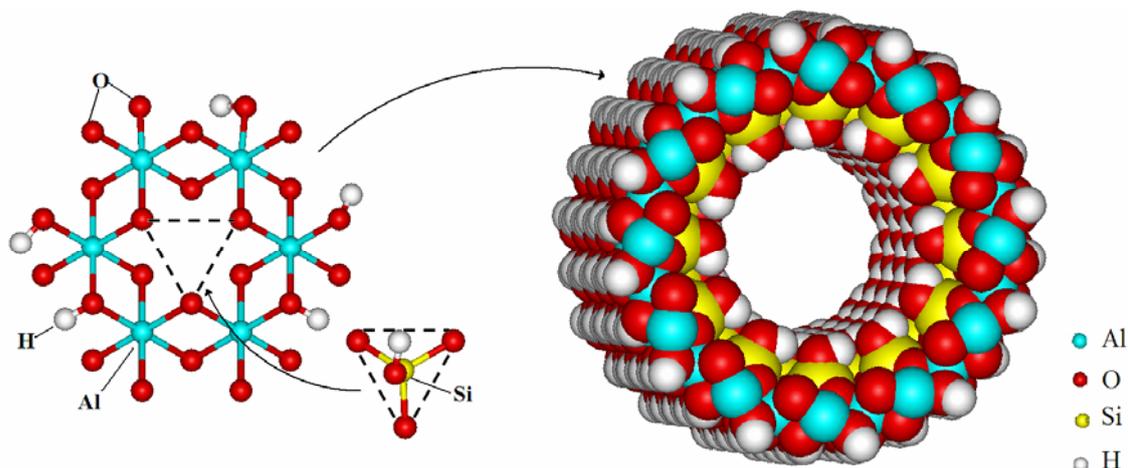


Figura 5.1- (a) Grupo ortosilicato ligado a uma unidade hexagonal de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), (b) estrutura do nanotubo de imogolita.

^A Os Espodossolos são solos onde se acumulam misturas de complexos organometálicos, acompanhadas ou não de oxi-hidróxidos de Fe e Al e aluminossilicatos com diferentes graus de cristalinidade (imogolita, alofano, haloisita, caulinita)

A rota sintética para a formação de nanotubos de imogolita foi inicialmente proposta por Farmer et al.³, em 1977, utilizando soluções diluídas de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ e SiO_2 . Nas rotas de síntese atuais, o SiO_2 foi substituído por tetraetoxisilano $[\text{Si}(\text{OEt})_4]$.^{4,5} O processo de síntese dos nanotubos de imogolita é fortemente dependente do pH do meio, sendo que o processo inicia-se em $\text{pH} = 5$ para permitir a hidrólise dos precursores e logo após a solução é acidificada em $\text{pH} = 4,5$. A solução acidificada é mantida a 95°C durante 5 dias. A morfologia, estrutura e dimensões dos nanotubos sintetizados são caracterizadas por várias técnicas complementares, tanto em solução aquosa quanto no estado sólido, realizadas em função do tempo de síntese,⁴⁻⁶ e.g., microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, espalhamento dinâmico de luz, difração de elétrons.

Em geral, o controle sobre a síntese de nanopartículas monodispersas e com dimensões definidas ainda permanece um desafio, principalmente pela falta de dados sobre o mecanismo de formação que permita a síntese do nanotubo com uma curvatura desejada,^{7,8} e o resultado ainda é a produção de estruturas de diversos tamanhos e diâmetros.⁹ Além disso, estudos teóricos desenvolvidos para NTs de carbono,^{10,11} BN ,^{10,11} MoS_2 ,¹² TiO_2 ,¹³ indicam que a energia necessária para enrolar uma camada plana em um tubo decresce com o aumento do diâmetro do tubo, ou seja, não há um valor de mínimo de energia que leve a uma estrutura com diâmetro desejado.

Contudo, os nanotubos de imogolita mostram-se uma exceção e apresentam características específicas. A correspondente curva de energia para a imogolita apresenta um valor de mínimo, que está relacionado à obtenção de NTs com diâmetro e comprimento bem definidos. Eles são altamente monodispersos em relação ao diâmetro (diâmetro externo $\sim 2,3$ nm e interno $\sim 1,0$ nm) e apresentam uma estrutura preferencial, sendo que a simetria observada é zigzag ($n,0$) em termos da nomenclatura dos NTs de carbono.⁷

Do ponto de vista nanotecnológico, NTs de imogolita colocam-se como um material atrativo para diversas aplicações, uma vez que eles são obtidos em condições brandas ($T \sim 95^\circ\text{C}$) e com dimensões bem definidas, além de apresentarem propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos nanotubos de carbono. Esse material tem sido investigado para a utilização como: suporte para catálise;^{14,15} peneiras moleculares para membranas; adsorventes de cátions (Cd^+ , Cu^+ , Pd^+)¹⁶ (Ag^+)¹⁷ e moléculas, devido a grande área superficial que pode variar de 200 a 700 m^2 / g dependendo do adsorvato; armazenamento de gases (metano, CO_2 e N_2).^{15,18,19} Os grupos hidroxila no interior da cavidade podem oferecer interessantes aplicações como condutores de prótons e dispositivos para canais eletrônicos.²⁰

No entanto, embora os NTs de imogolita sejam monodispersos, a estrutura que encontra-se na posição de mínimo ainda é alvo de discussões e estudos. As medidas de difração de elétrons realizadas por Cradwick et al.² levaram a uma estrutura para a imogolita natural contendo 10 unidades de gibbsita ao longo da circunferência do nanotubo e configuração (10,0). Em contrapartida, a estrutura para a imogolita sintética foi proposta contendo 12 unidades de gibbsita ao longo da circunferência do tubo e configuração (12,0)^{4-6,21} (Figura 5.2). A divergência entre as estruturas sintética e natural tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos teóricos.²²⁻²⁷

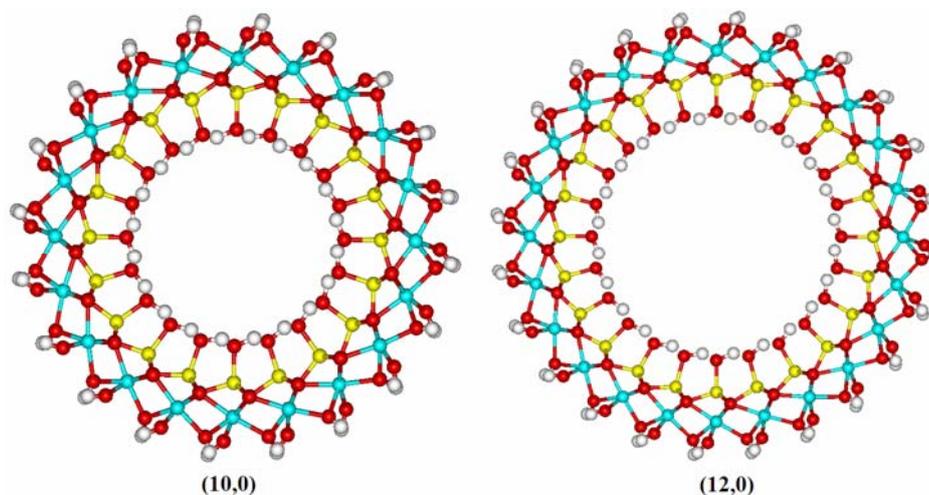


Figura 5.2 – Nanotubos de imogolita: natural (10,0): contém 20 átomos de Al na circunferência; sintético (12,0): contém 24 átomos de Al na circunferência.

Devido ao tamanho da célula unitária do NT, contendo centena de átomos, os primeiros estudos teóricos realizados ficaram restritos as simulações de dinâmica molecular clássica utilizando potenciais empíricos e limitados as investigações de propriedades estruturais dos NTs de imogolita.^{25,27} Porém, nos últimos anos, métodos *ab initio* foram utilizados para o cálculo de propriedades estruturais e eletrônicas (estrutura de bandas, potencial eletrostático, cargas atômicas) dos NTs de imogolita e análogos.^{22,26,28}

Dois trabalhos teóricos utilizando simulações de dinâmica molecular apresentaram resultados contrastantes em relação à estrutura de mínimo do NT de imogolita. O primeiro estudo utilizou um potencial de pares parametrizado para imogolita e gibbsita²⁷ e o segundo o campo de força CLAYFF.²⁵ Os resultados obtidos utilizando o campo de força CLAYFF mostraram um bom acordo com os dados experimentais, isto é, a circunferência do NT de imogolita mais estável é composta por 12 unidades de gibbsita. No entanto, os

resultados obtidos utilizando o potencial de pares parametrizado para imogolita indicam que o NT mais estável contém 16 unidades de gibbsita ao longo da circunferência do tubo.

Em um recente trabalho, Alvarez-Ramirez²² analisou as propriedades estruturais dos NTs de imogolita - (9,0)-(13,0) - através de cálculos DFT e da evolução dos padrões de difração de raios-X, e concluiu que o melhor acordo entre teoria e experimento ocorre para o nanotubo com 12 unidades de gibbsita.

Neste capítulo apresentam-se resultados do estudo estrutural, energético, eletrônico e mecânico dos nanotubos de imogolita utilizando a metodologia teórica DFTB. O objetivo deste trabalho foi a realização de uma varredura completa para várias quiralidades e tamanhos de tubos, determinando a estabilidade e propriedades dos NTs, além de estender a compreensão teórica deste material. O uso do método DFTB foi essencial para realizar uma varredura completa em mais de 20 modelos diferentes de nanotubos.

5.2 – Abordagem Computacional

Neste estudo foi empregado o método SCC-DFTB (*Self Consistent Charge Density Functional based Tight-binding*) implementado no programa Dylax (atual DFTB+). Como mencionado no capítulo 2, este método se utiliza de conjuntos mínimos de funções de base atômicas e aproximações do método *tight-binding* na matriz Hamiltoniana, e pode ser aplicado no cálculo de cluster e sistemas periódicos. Recentemente, foi mostrado que resultados obtidos com o método SCC-DFTB para propriedades estruturais e eletrônicas de Gibbsita e α -alumina estão em bom acordo com os resultados GGA-DFT.²⁹

As geometrias iniciais dos nanotubos foram obtidas pelo dobramento de uma camada plana hipotética de imogolita (Figura 5.3). Os nanotubos formados foram classificados pela mesma convenção utilizada para nanotubos de carbono, BN, calcogenetos³⁰ (A nomenclatura dos nanotubos de carbono é apresentada no Anexo I). Dependendo da direção de rotação do vetor \vec{C}_h na rede 2D $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ (\vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal, n e m são números inteiros), três classes de nanotubos podem ser construídos: *armchair* (n,n), *zigzag* ($n,0$) e *quiral* (n,m) com $n \neq m$. Neste trabalho foram contemplados os nanotubos *zigzag* e *armchair* com diâmetros variando de 13 a 40 Å, o que corresponde a (8,0)...(19,0) e (5,5)...(14,14).

Todas as estruturas foram calculadas usando-se condições periódicas de contorno (PBC) ao longo do eixo do tubo e conjuntos de k pontos para a amostragem da zona de

Brillouin irreduzível determinados pelo procedimento de Monkhorst e Pack.³¹ Os parâmetros da célula unitária a e b foram definidos como $a = b = 50 \text{ \AA}$, com o intuito de evitar possíveis interações entre as diferentes imagens da imogolita no modelo periódico. O parâmetro c foi otimizado para cada nanotubo, sendo os valores iniciais iguais a 8,5 e 4,9 \AA para os nanotubos *zigzag* e *armchair*, respectivamente. Os parâmetros DFTB utilizados foram desenvolvidos por Johannes Frenzel e Augusto Faria Oliveira.²⁹

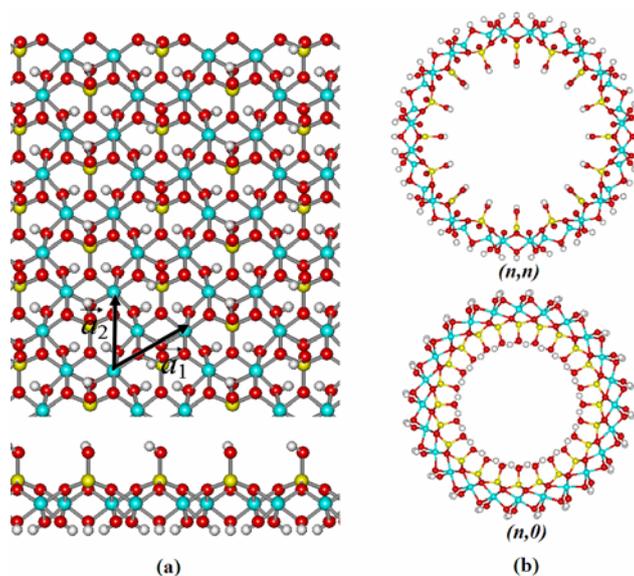


Figura 5.3 – (a) Estrutura da camada plana hipotética de imogolita com indicação dos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 ; (b) quiralidades estudadas neste trabalho: *armchair* (n,n) e *zigzag* $(n,0)$.

5.3 – Resultados e Discussão^B

5.3.1 – Estabilidade e análise energética

A fim de avaliar a possibilidade de formação de nanotubos, muitos autores têm usado como critério energético a estimativa da energia de deformação, do inglês *strain energy*, definida como a diferença entre a energia do nanotubo e a energia da camada plana.^{12,32,33} Geralmente, a energia de deformação reflete a energia necessária para enrolar a camada plana em um cilindro. Para a maioria dos NTs esta função diminui proporcionalmente ao inverso do quadrado do diâmetro ($E \sim 1/D^2$) até aproximar-se do valor da camada plana, como é o caso de $C^{10,11}$, BN^{34} , $GaSe$,³² GaS ,³³ MoS_2 ,¹² TiO_2 .¹³

O gráfico contendo a energia de deformação em função do raio dos NTs de imogolita é apresentado na Figura 5.4, sendo importante destacar a presença de um mínimo na curva de energia, fenômeno que não é observado em NTs de carbono ou inorgânicos. A variação de energia entre o mínimo na curva e os demais NTs estudados é considerável (8

^B Trabalho publicado no *ACS Nano*, **2007**, 1, 362-368.

meV/átomo ou 0,77 kJ/mol/átomo). Devido à utilização da unidade “por átomo”, esta variação da energia parece muito pequena quando comparada à flutuação térmica a 25°C ($kT \sim 25$ meV). No entanto, essa análise não é adequada uma vez que a diferença de energia entre as células unitárias dos nanotubos (p.e., uma célula unitária pode conter 336 átomos) é muito maior do que a flutuação térmica.²⁵ As energias são expressas na unidade “por átomo” no intuito de permitir a comparação direta da energia de deformação dos nanotubos de diferentes diâmetros. Além disso, a energia “por átomo” também pode ser relacionada ao potencial químico, que é uma propriedade intensiva e independe do tamanho do sistema.

Um resultado semelhante para a energia de deformação foi apresentado por Konduri et al.²⁵ com base em simulação de dinâmica molecular utilizando o campo de força CLAYFF.

Na Figura 5.4, o raio utilizado para os NTs foi baseado, por conveniência, na distância média entre os átomos de alumínio no eixo do tubo, uma vez que eles formam um plano hexagonal na parede do nanotubo. O diâmetro externo do tubo foi corrigido com a adição de $2 \times 1,4 = 2,8$ Å para incluir os átomos de oxigênio externos.

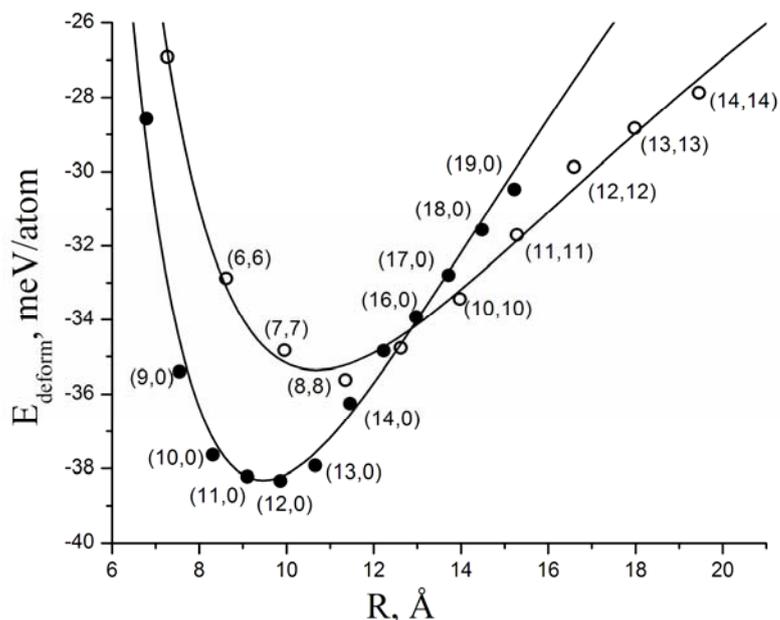


Figura 5.4 – Energia de deformação em função do raio dos nanotubos de imogolita (●) zigzag e (○) armchair. A linha preta é referente ao ajuste das curvas utilizando a equação 5.2.

O diâmetro externo experimental da imogolita é estimado em $2,3 \pm 0,2$ nm, sendo determinado diretamente através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de

alta resolução (HRTEM) e inferido indiretamente pela medida da distância centro-a-centro do tubo via difração de raios-X.^{4,6} O diâmetro para o NT (12,0) calculado neste trabalho é de 2,26 nm, sendo este valor também obtido por Konduri et al.²⁵

A análise da estabilidade dos nanotubos e da energia de deformação pode ser realizada via abordagem quanto-mecânica e via modelos baseados na teoria clássica da elasticidade.³⁵ No âmbito da segunda abordagem a estrutura atômica do nanotubo não é considerada, e a energia de deformação é relacionada ao módulo de Young –Y– a espessura da camada plana, h, e ao raio do tubo, R, como mostrado na equação 5.1.

$$E_{deform} = \frac{a}{R^2} \sim \frac{Yh^3}{R^2} \quad (5.1)$$

Diversos nanotubos, C^{10,11}, BN³⁴, GaSe,³² GaS,³³ MoS₂,¹² TiO₂,¹³ seguem a tendência geral que $E_{deform} \sim a/R^2$, exceto a imogolita. Isso se deve ao fato que a equação 5.1 é válida para sistemas contendo camadas simétricas, porém, a imogolita é composta por uma camada de aluminossilicato assimétrica. No caso de um sistema assimétrico, a diferença de tensão na superfície, $\Delta\sigma$, externa e interna do tubo (energia da superfície interna e externa) deve ser considerada. Esse fator resulta numa contribuição adicional à E_{deform} , como mostrado na equação 5.2 (A dedução desta equação encontra-se no Anexo II).

$$E_{deform} = \frac{a}{R^2} + \frac{b}{R} \sim \frac{Yh^3}{R^2} + \frac{\Delta\sigma \cdot h}{R} \quad (5.2)$$

A diferença de tensão na superfície, $\Delta\sigma$, é negativa, o que leva a diminuição da energia de deformação e introduz um mínimo na curva de E_{deform} em função do raio. Os resultados obtidos através dos cálculos DFTB confirmam esta dependência, tanto para os NTs *zigzag* quanto para *armchair* (Figura 5.4).

A equação 5.2 foi utilizada para ajustar os dados de E_{deform} em função de R para ambas quiralidades (linha preta na Figura 5.4). Os valores dos parâmetros ajustados são *zigzag* ($Yh^3 = 5,22 \text{ eV} \cdot \text{Å}^2/\text{átomo}$ e $\Delta\sigma = -1,10 \text{ eV} \cdot \text{Å}/\text{átomo}$), *armchair* ($Yh^3 = 4,41 \text{ eV} \cdot \text{Å}^2/\text{átomo}$ e $\Delta\sigma = -0,83 \text{ eV} \cdot \text{Å}/\text{átomo}$).

O ajuste obtido descreve muito bem a variação da energia de deformação em ampla faixa de raio. Os nanotubos *zigzag* são mais estáveis do que os *armchair* para $R < 12 \text{ Å}$, o que está de acordo com os dados experimentais, onde os NTs *armchair* não foram

observados. Para maiores valores de raio, a estabilidade das quiralidades *zigzag* e *armchair* é comparável, apesar desta informação não ser observada nos experimentos, onde somente um único nanotubo é detectado. Este comportamento energético é diferente da maioria dos NTs, que apresentam uma mesma dependência E_{deform} em função de R para todas as quiralidades.

5.3.2 – Propriedades estruturais

Todas as estruturas iniciais dos nanotubos foram otimizadas utilizando o método SCC-DFTB, e suas topologias tubulares mantidas após o processo de otimização. Em complemento, foram realizadas simulações de dinâmica molecular a 300 K que confirmam a estabilidade tubular destas estruturas. As distâncias médias para as ligações Al-O, Si-O e Al-Al no NT (12,0) são 1,89; 1,68 e 2,92 Å, respectivamente, e diferem em $\pm 0,01$ Å para as outras quiralidades estudadas. As distâncias de ligação mencionadas acima estão em bom acordo com dados de raios-X obtidos Cradwick et al. (1,86 e 1,63 Å para Al-O e Si-O, respectivamente).

A técnica de difração de raios-X (DRX) vem sendo utilizada por diversos grupos experimentais na caracterização de nanotubos de imogolita isolados, em feixe e sua evolução estrutural ao longo do processo de síntese.^{4,15,36,37} Os tubos isolados são obtidos pela dispersão com ultrasonificação em banho de gelo a partir de um feixe comum.³⁶

Os difratogramas de raios-X de diferentes NTs de imogolita foram simulados, utilizando as geometrias DFTB, e os resultados comparados com os dados experimentais disponíveis. A simulação da difração foi realizada assumindo-se que o material é composto por nanotubos orientados de forma aleatória e de mesmo tamanho. A intensidade média de espalhamento (I) é calculada utilizando-se a fórmula de Debye³⁸ (Equação 5.3):

$$I(s) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \quad (5.3)$$

em que r_{ij} a distância entre os átomos i -ésimo e j -ésimo; f_i e f_j são os fatores de espalhamento para os átomos i -ésimo e j -ésimo; s é o vetor de espalhamento definido como $s = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$, 2θ é o ângulo de difração e λ é o comprimento de onda (neste trabalho foi usado o comprimento de 1,542 Å referente a fonte Cu K_α). Os valores para os fatores de espalhamento atômico foram retirados do International Tables For Crystallography.³⁹ O feixe de tubos está disposto num empacotamento hexagonal com $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 60^\circ$.

O difratograma de raios-X do nanotubo de imogolita sintético¹⁵ foi comparado com os dados simulados para os NTs (10,0), (12,0), (16,0), (8,8) e para a camada plana, como mostrado na Figura 5.5. As estruturas (12,0) e (8,8) foram selecionadas devido a sua maior estabilidade, o NT (10,0) foi escolhido devido ao trabalho de Cradwick et al.² que o apontou como estrutura que ocorre na natureza, e a estrutura (16,0) foi selecionada para analisar o NT mais estável definido no trabalho de Tamura et al.²⁷ Um análise da Figura 5.5. mostra que não há uma boa correspondência entre o espectro experimental e os obtidos para (16,0) e (8,8), enquanto o perfil observado para a camada plana é completamente diferente. Para os NTs (16,0) e (8,8), mais picos são observados na região de baixos valores θ , sugerindo uma possível dependência desses picos com a quiralidade dos tubos.

Para o NT (12,0), a posição dos picos calculados em $2\theta = 5^\circ$, $2\theta = 10^\circ$, $2\theta = 15^\circ$ apresenta boa correspondência com os dados experimentais. Um padrão similar é observado para o nanotubo (10,0), com pequenas diferenças em $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta \sim 30^\circ$.

As simulações de DRX sustentam a presença do NT (12,0) no processo de síntese, mas esse resultado não exclui a presença do NT (10,0). Contudo, a presença da estrutura (12,0) como mínimo na curva de energia de deformação reforça a estabilidade desta estrutura.

Num estudo recente, também foram realizadas simulações de DRX para os NTs de imogolita (10,0), (11,0), (12,0) e (13,0), sendo encontrado um melhor acordo entre a estrutura (12,0) e os dados experimentais.

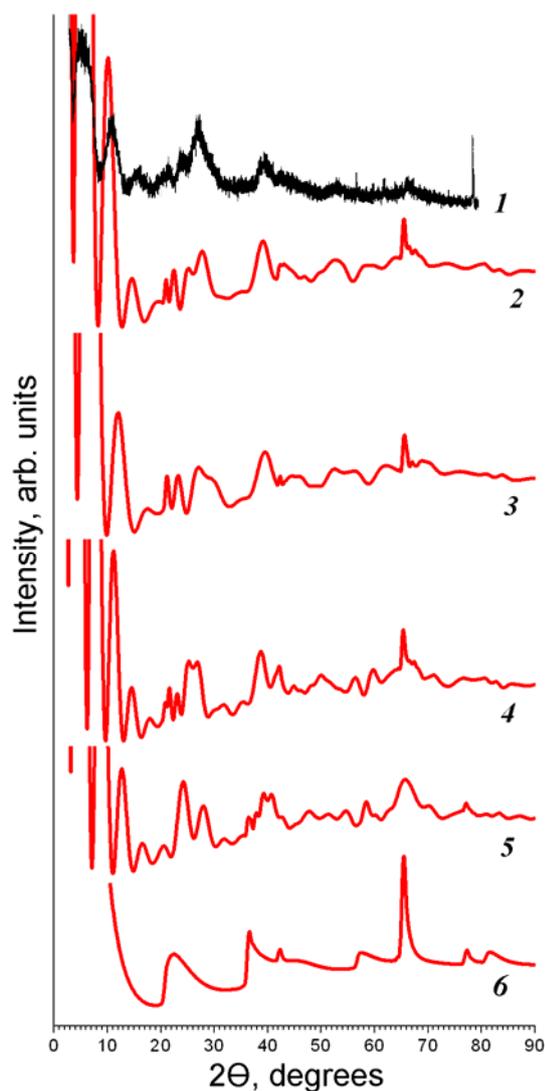


Figura 5.5 – Difratoograma de raios-X experimental e simulados para os NT de imogolita: **1)** experimental¹⁵; **2)** NT *zigzag* (12,0); **3)** NT *zigzag* (10,0); **4)** NT *zigzag* (16,0); **5)** NT *armchair* (8,8); **6)** camada plana hipotética.

5.3.3 – Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas dos nanotubos podem depender da sua quiralidade e diâmetro. Por exemplo, o *band gap* para o NT semiconductor MoS₂¹² é determinado pela quiralidade do tubo, *armchair* ou *zigzag*, e tende a desaparecer para NTs com pequenos diâmetros.

O NT de imogolita é composto por aluminossilicatos, uma classe de materiais bem conhecida como isolantes. De fato, estudos realizados para a α -alumina (α -Al₂O₃) indicam um alto valor do *band gap* (8,75 eV em experimentos e 7 eV via cálculos DFT).⁴⁰ O *band gap* teórico para a estrutura da gibbsita é ainda maior (por 2 eV).^{29,40} No caso da

imogolita, Bursill et al.⁶ propôs que dever-se-ia esperar intuitivamente um alto *band gap* para estes nanotubos. Os cálculos DFTB realizados neste trabalho confirmam esta proposta, uma vez que todos os NTs contemplados são isolantes e apresentam alto *band gap*, ~10 eV, independente do diâmetro e quiralidade (Tabela 5.1). No entanto, é importante mencionar que o método DFTB superestima o valor do *band gap* de materiais isolantes, dependendo da composição dos estados desocupados de mais baixa energia e da função de base. Por outro lado, é bem estabelecido na literatura que o método GGA-DFT subestima *band gap* de isolantes. Desta forma, baseados nos recentes resultados²² que obtém um *band gap* de 4,7 eV usando GGA-DFT, nós esperamos que o *band gap* correto para os NTs de imogolita esteja entre estes dois valores.

O gráfico da densidade de estados total (DOS) dos NTs (12,0) e (8,8) é mostrado na Figura 5.6, e as curvas DOS para a banda de valência são apresentadas na Figura 5.7. Os estados de valência da imogolita se dividem em 2 partes; uma banda relativa aos estados 2s do oxigênio na região de -24 a -20 eV, que por função de escala não foi apresentada; e uma parte contendo os estados de valência dos átomos de oxigênio, alumínio e silício, sendo composta principalmente pelos estados 2p do oxigênio. A banda de condução é formada por estados 3p e 3d do silício e 3d do alumínio.

Tabela 5.1 – Propriedades estruturais, eletrônicas e elásticas dos NTs de imogolita.

Índice	$R_{\text{externo}} / \text{Å}$	$E_{\text{deform.}} \text{ eV/átomo}$	Tamanho cel. unit.	BG / eV	Y / GPa
(8,0)	8,19	-0,02858	224	10,3	365
(9,0)	8,95	-0,0354	252	10,3	277
(10,0)	9,71	-0,03764	280	10,3	196
(11,0)	10,5	-0,03822	308	10,3	366
(12,0)	11,26	-0,03833	336	10,3	242
(13,0)	12,06	-0,03792	364	10,3	255
(14,0)	12,86	-0,03625	392	10,3	290
(15,0)	13,63	-0,03484	420	10,2	319
(16,0)	14,38	-0,03393	448	10,2	175
(17,0)	15,12	-0,0328	476	10,2	314
(18,0)	15,88	-0,03156	504	10,2	202
(19,0)	16,63	-0,03047	532	10,1	479
(5,5)	8,67	-0,02692	140	10,6	287
(6,6)	10,02	-0,03288	168	10,6	387
(7,7)	11,35	-0,03483	196	10,6	368
(8,8)	12,75	-0,03562	224	10,6	329
(9,9)	14,02	-0,03476	252	10,6	416
(10,10)	15,38	-0,03344	280	10,6	287
(11,11)	16,68	-0,0317	308	10,6	280
(12,12)	17,99	-0,02987	336	10,6	296
(13,13)	19,38	-0,02883	364	10,6	292
(14,14)	20,85	-0,02788	392	10,5	291

R_{externo} (raio externo dos nanotubos), E_{deform} (energia de deformação), Tamanho da célula unitária (nº de átomos), BG (*Band gap*), Y (módulo de Young).

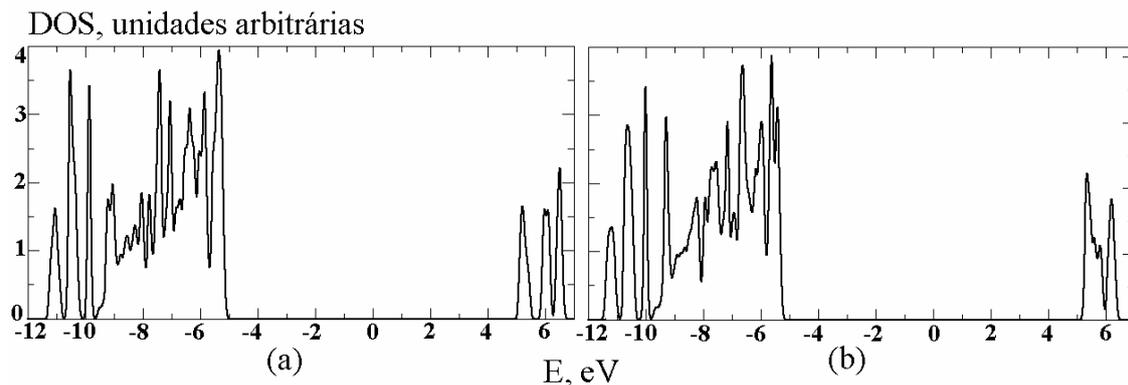


Figura 5.6 – Densidade de estados total para os NTs **a)** (12,0) **b)** (8,8). Todas as energias são relativas ao nível de Fermi.

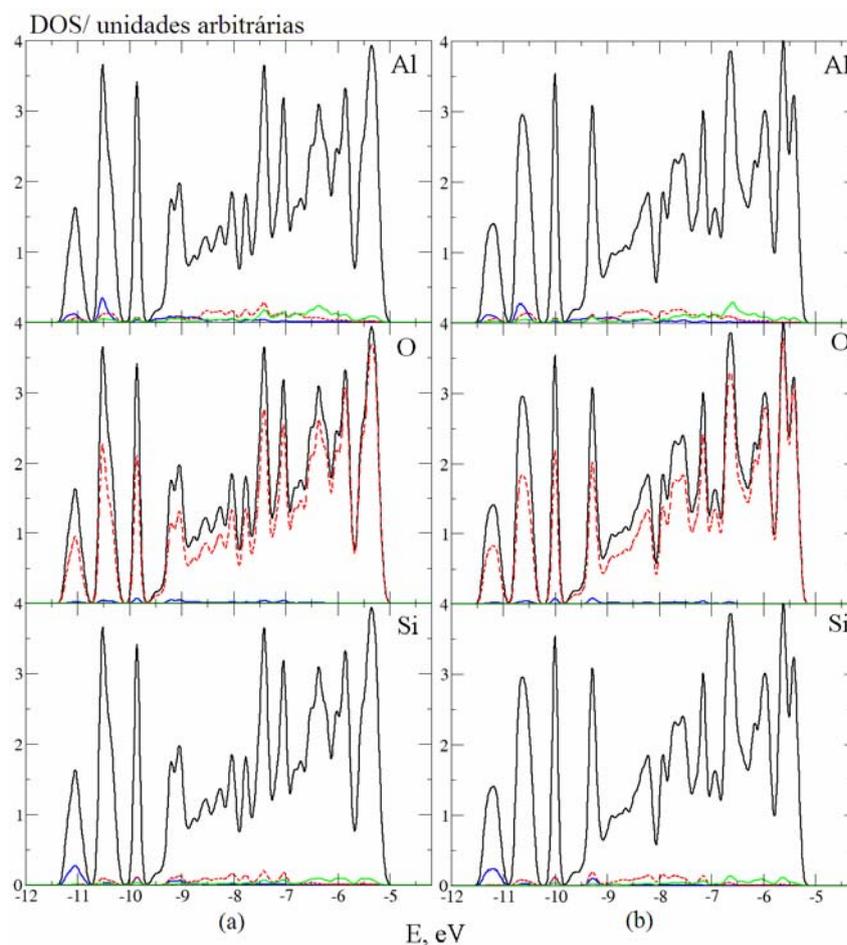


Figura 5.7 – Densidade total (linha preta) e parcial (cores) para os estados de valência dos NTs **a)** (12,0) **b)** (8,8): estados s (linha azul), estados p (linha vermelha), estados d (linha verde). Todas as energias são relativas ao nível de Fermi.

As propriedades eletrônicas da imogolita e, especialmente, as propriedades eletrônicas da superfície são fatores determinantes nas suas propriedades de adsorção e reatividade.²² Os NTs de imogolita são adsorventes de cátions (Cd^+ , Cu^+ , Pd^+)¹⁶(Ag^+)¹⁷ e moléculas. A adsorção desta variedade de íons está relacionada com a distribuição eletrônica e das cargas na superfície do tubo e depende da sua curvatura.

Devido à importância da distribuição de cargas nos nanotubos, comparou-se as cargas atômicas em todas os nanotubos estudados. A transferência de carga do alumínio ($Q \approx +0,6e$) para o oxigênio ($Q \approx -0,45e$) e do silício ($Q \approx +0,8e$) para o oxigênio ($Q \approx -0,54e$) é similar para todos os NTs, independente da quiralidade e raio. Os valores da densidade eletrônica de cargas para os átomos de hidrogênio na superfície interna são ~6% maiores do que na superfície externa. Isto significa que as ligações OH (Si) são mais iônicas do que as ligações OH (Al) e sua acidez deve ser maior.

Um mapa eletrostático (Figura 5.8) para o nanotubo (12,0) foi calculado utilizando-se a geometria otimizada e as cargas de Mulliken obtidas no cálculo DFTB. O mapa expressa a distribuição de cargas no tubo: predominância de cargas negativas na região interna enquanto as cargas positivas estão concentradas na região externa. Este resultado corrobora com o modelo proposto por Gustafsson,⁴¹ que sugeriu que a deformação nas ligações Al-O poderia explicar a formação de uma carga parcial positiva na superfície externa do tubo e uma carga parcial negativa nas paredes internas. De acordo com ele, a falta de uma estrutura mais precisa para a imogolita, na época da realização do trabalho, o impediu de testar a sua hipótese em mais detalhes. Os resultados aqui apresentados confirmam a proposta de distribuição de cargas de Gustafsson.⁴¹ No entanto, é importante ressaltar que embora a distribuição de cargas possa depender do pH, da temperatura e outros fatores, os cálculos foram realizados no vácuo. Todavia, os nossos resultados são válidos para a forma neutra no nanotubo, que deve estar presente em solução aquosa em pH~8. Recentemente, num estudo de dinâmica molecular da imogolita hidratada,²³ obteve-se um bom acordo da distribuição de cargas calculadas nas superfícies do tubo em relação à mesma obtida no nosso trabalho utilizando o método DFTB.

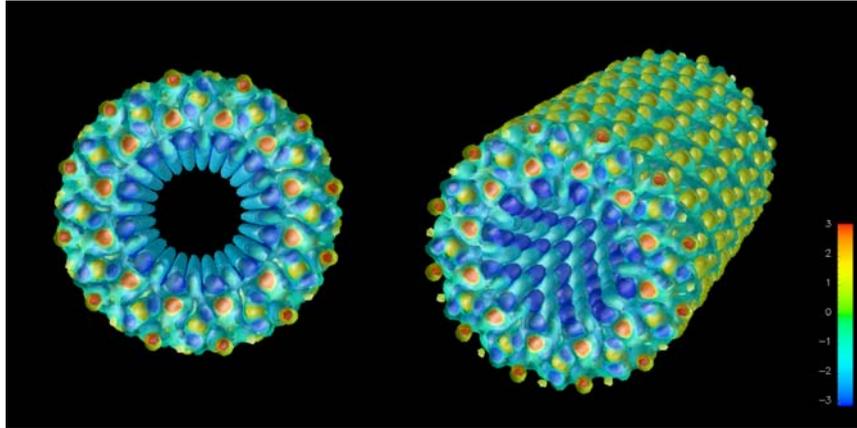


Figura 5.8 – Mapa eletrostático para o nanotubo (12,0): visão ao longo do eixo e na diagonal do tubo. As diferentes cores mostram as superfícies equipotenciais: -3,0; -2,0; -1,0; +1,0; +2,0; +3,0 e/Å.

5.3.4 – Propriedades Mecânicas

O conhecimento de propriedades mecânicas dos materiais, como o módulo de Young, módulo de cisalhamento, resistência, dentre outros, é essencial para o desenvolvimento de diversas aplicações. O módulo de Young é a principal propriedade que caracteriza a dureza dos nanotubos e é acessível aos experimentos. Na última década, um grande esforço vem sendo dedicado ao estudo teórico e experimental das propriedades mecânicas de diversos nanotubos, como: C,^{10,11} BN,¹¹ WS₂,⁴² BC₃,¹¹ GaSe,³² GaS.⁴³ Diversas técnicas experimentais são utilizadas para medir o módulo de Young destes materiais e todas elas são baseadas em microscopia, fazendo-se uso de microscópio eletrônico de transmissão e microscópio de força atômica.⁴²

O módulo de Young – Y – para os nanotubos de imogolita foi calculado como descrito na literatura, embora até o momento não haja nenhum dado experimental para este nanomaterial. O cálculo consiste em realizar uma série de otimizações para diferentes comprimentos da célula unitária na direção do eixo do nanotubo, e assim simular o modo de tensão e compressão do tubo. Desta forma, é possível estimar a derivada segunda da energia total em relação à deformação axial e calcular o módulo de Young através da equação 5.4.

$$Y = \frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2} \right) \Bigg|_{\varepsilon=0} \quad (5.4)$$

em que E é a energia total, ε é a tensão, e V_o é o volume de equilíbrio. A derivada segunda da energia total dimensiona o crescimento da energia quando o sistema é distorcido e está

fora de sua configuração de equilíbrio. Frequentemente Y é dado em unidade de pressão (Pa).

Os resultados obtidos para os nanotubos *zigzag* e *armchair* estão listados na tabela 1. Os valores de Y variam de 175-390 GPa para os nanotubos de imogolita. Em comparação as referências 10,11, podemos observar que esses nanotubos são menos duros^C do que outros tipos de NT, como C (~1,4 TPa),¹¹ BN (~0,9 TPa),¹¹ BC₃(~0,9TPa),¹¹ contudo, o valor de Y está na mesma ordem de grandeza dos NTs MoS₂ (~ 230 GPa),⁴² GaS (~270 GPa)⁴³ e crisotila (159±125 GPa).⁴⁴

5.4 – Considerações Finais

Neste trabalho as propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas dos nanotubos de imogolita, *zigzag* e *armchair*, foram investigados através de cálculos SCC-DFTB. Os resultados obtidos sugerem a seletividade de uma quiralidade particular, (12,0), em relação às demais, sendo este comportamento diferente do observado para nanotubos inorgânicos e de carbono. Além disso, os nanotubos *armchair* foram contemplados neste estudo, embora até hoje, eles não tenham sido detectados em experimentos. A quiralidade (8,8) é a mais estável entre as estruturas *armchair*, porém, menos estável que o nanotubo (12,0).

A comparação entre dados de difração de raios-X simulados e experimentais e resultados energéticos evidencia a presença do nanotubo (12,0) nos experimentos, embora não seja possível excluir a presença do nanotubo (10,0).

A análise das propriedades eletrônicas de todos os nanotubos estudados produz resultados similares para o *band gap* (~10 eV) e cargas no interior e exterior da imogolita. A propriedade de adsorção de cátions e ânions é atribuída à presença de carga positiva na superfície externa e carga negativa na superfície interna dos nanotubos.⁴¹ Os nossos resultados corroboram com esta proposta, embora o trabalho teórico de Alvarez-Ramirez,²² utilizando a metodologia DFT, indique a presença de cargas positivas também no interior do NT de imogolita.

Através do cálculo do módulo de Young, foi possível mostrar que os NTs de imogolita são menos duros que outros tipos de NTs, como C e BN, contudo, este valor está na ordem de grandeza de outros nanomateriais inorgânicos (MoS₂, WS₂).

Nossos resultados auxiliam na compreensão teórica dos nanotubos de imogolita na perspectiva de possíveis aplicações. O desenvolvimento deste estudo tornou-se exequível

^C Com intuito de dimensionar essa medida de dureza, o valor do módulo de Young para o aço é 200 GPa, para grafite é 0,9 TPa.

através da utilização da metodologia teórica DFTB, que mostrou-se uma estratégia inovadora e produziu bons resultados. Desta forma, os resultados obtidos fornecem as condições necessárias para que a metodologia utilizada seja aplicada a outros sistemas mais complexos e de interesse nanotecnológico. Por exemplo, poderemos modificar a imogolita pela substituição de elementos Si por outros elementos como Ge e Zn, permitindo modular a sua reatividade frente à retenção de íons e catálise. Além disso, existem na natureza outros sistemas argilominerais que formam estruturas tubulares (haloisita, crisotila) e tem sido alvo de intensa pesquisa, embora os estudos teóricos envolvendo tais estruturas sejam incipientes principalmente devido ao tamanho da célula unitária.

5.5 – Referências Bibliográficas:

- (1) Gomes, F. H.; Vidal-Torrado, P.; Macias, F.; Junior, V.; Perez, X. L. O. *Revista Brasileira De Ciencia Do Solo* **2007**, *31*, 1581-1589.
- (2) Cradwick, P. D.; Wada, K.; Russell, J. D.; Yoshinaga, N.; Masson, C. R.; Farmer, V. C. *Nature (London) : Phys. Sci.* **1972**, *240*, 187-&.
- (3) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 462-463.
- (4) Mukherjee, S.; Bartlow, V. A.; Nair, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4900-4909.
- (5) Yang, H. X.; Wang, C.; Su, Z. H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4484-4488.
- (6) Bursill, L. A.; Peng, J. L.; Bourgeois, L. N. *Philos. Mag. A* **2000**, *80*, 105-117.
- (7) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P. E. *Carbon Nanotubes, Topics Appl. Phys.*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001; Vol. 80
- (8) Klinke, C.; Bonard, J. M.; Kern, K. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*.
- (9) Chen, Y.; Wei, L.; Wang, B.; Lim, S.; Ciuparu, D.; Zheng, M.; Chen, J.; Zoican, C.; Yang, Y.; Haller, G. L.; Pfefferle, L. D. *ACS Nano* **2007**, *1*, 327-336.
- (10) Hernandez, E.; Goze, C.; Bernier, P.; Rubio, A. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4502-4505.
- (11) Hernandez, E.; Goze, C.; Bernier, P.; Rubio, A. *Appl. Phys. A* **1999**, *68*, 287-292.
- (12) Seifert, G.; Terrones, H.; Terrones, M.; Jungnickel, G.; Frauenheim, T. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 146-149.
- (13) Enyashin, A. N.; Seifert, G. *Phys. Status Solidi B* **2005**, *242*, 1361-1370.
- (14) Farmer, V. C.; Adams, M. J.; Fraser, A. R.; Palmieri, F. *Clay Miner.* **1983**, *18*, 459-472.
- (15) Ohashi, F.; Tomura, S.; Akaku, K.; Hayashi, S.; Wada, S. I. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 1799-1801.
- (16) Denaix, L.; Lamy, I.; Bottero, J. Y. *Colloid Surf. A : Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *158*, 315-325.
- (17) Yamada, H.; Michalik, J.; Sadlo, J.; Perlinska, J.; Takenouchi, S.; Shimomura, S.; Uchida, Y. *App. Clay Sci.* **2001**, *19*, 173.
- (18) Ackerman, W. C.; Smith, D. M.; Huling, J. C.; Kim, Y. W.; Bailey, J. K.; Brinker, C. J. *Langmuir* **1993**, *9*, 1051-1057.
- (19) Pohl, P. I.; Faulon, J. L.; Smith, D. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 4463-4468.

- (20) Su, C. M.; Harsh, J. B. *Clays Clay Miner.* **1993**, *41*, 461-471.
- (21) Farmer, V. C.; Fraser, A. R. In: *Mortland MM, Farmer VC (eds) International Clay Conference, Oxford, 1978, Elsevier, Amsterdam 1979*, 547-553.
- (22) Alvarez-Ramirez, F. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*.
- (23) Creton, B.; Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Guilment, J.; Poncelet, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4879-4888.
- (24) Creton, B.; Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Guilment, J.; Poncelet, O. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10013-10020.
- (25) Konduri, S.; Mukherjee, S.; Nair, S. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 033401.
- (26) Li, L. J.; Xia, Y. Y.; Zhao, M. W.; Song, C.; Li, J. L.; Liu, X. D. *Nanotechnology* **2008**, *19*.
- (27) Tamura, K.; Kawamura, K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 271-278.
- (28) Konduri, S.; Mukherjee, S.; Nair, S. *Acs Nano* **2007**, *1*, 393-402.
- (29) Frenzel, J.; Oliveira, A. F.; Duarte, H. A.; Heine, T.; Seifert, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1267-1271.
- (30) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 6234-6242.
- (31) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188-5192.
- (32) Côté, M.; Cohen, M. L.; Chadi, D. J. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R4277.
- (33) Seifert, G.; Frauenheim, T. *J. Korean Phys. Soc.* **2000**, *37*, 89-92.
- (34) Chopra, N. G.; Luyken, R. J.; Cherrey, K.; Crespi, V. H.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. *Science* **1995**, *269*, 966-967.
- (35) Enyashin, A. N.; Gemming, S.; Seifert, G. In *Materials for Tomorrow: Theory, Experiments and Modelling*; Gemming, S., Schreiber, M., Suck, J. B., (Eds.); Springer Series in Materials Science: 2007; Vol. 93, p 33-57.
- (36) Tani, M.; Liu, C.; Huang, P. M. *Geoderma* **2004**, *118*, 209-220.
- (37) Hu, J.; Kannangara, G. S. K.; Wilson, M. A.; Reddy, N. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *347*, 224-230.
- (38) Debye, P. *Annalen der Physik* **1915**, *81*, 809-823.
- (39) International Tables For Crystallography, V. C., edited by E. Prince, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 2004, pp.; 564., -.
- (40) Lodziana, Z.; Norskov, J. K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11261-11267.
- (41) Gustafsson, J. P. *Clays Clay Miner.* **2001**, *49*, 73-80.
- (42) Kaplan-Ashiri, I.; Cohen, S. R.; Gartsman, K.; Rosentsveig, R.; Seifert, G.; Tenne, R. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 454-459.
- (43) Kohler, T.; Frauenheim, T.; Hajnal, Z.; Seifert, G. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*.
- (44) Piperno, S.; Kaplan-Ashiri, I.; Cohen, S. R.; Popovitz-Biro, R.; Wagner, H. D.; Tenne, R.; Foresti, E.; Lesci, I. G.; Roveri, N. *Adv. Funct. Mat.* **2007**, *17*, 3332-3338.

Capítulo 6

Mecanismo de formação dos nanotubos de imogolita

6.1 – Introdução

Embora os nanotubos de imogolita apresentem importantes aplicações e sejam um sistema de interesse nanotecnológico, pouco se sabe a respeito do seu mecanismo de formação, principalmente devido à falta de conhecimento em relação às espécies aluminosilicatos solúveis presentes no meio. Geralmente, os nanotubos são preparados pela mistura de cloreto de alumínio e ortosilicato em solução aquosa. Neste processo, as espécies solúveis de alumínio e silício predominantes irão depender do pH do meio, que tende a variar entre 5 e 3 durante a formação dos nanotubos.

Como descrito na tese de Mukherjee,¹ o processo de síntese dos nanotubos de imogolita ocorrerá com sucesso se forem executados cinco etapas na preparação da solução reacional: (i) *Hidrólise*, i.e. dissolução dos precursores alumínio e silício em água a pH~3,5; (ii) *Basificação*, i.e. aumento do pH para 5,0 pela adição de hidróxido de sódio; (iii) *Re-acidificação parcial* para pH 4,5 pela adição de ácido; (iv) *Estabilização* a temperatura ambiente, e (v) *Aquecimento* a 95°C sob refluxo durante 120 horas. As etapas i, ii e v são comuns na síntese de materiais de óxidos inorgânicos. Contudo, as etapas ii e iii não são comuns e não existe uma explicação na literatura para elas, que foram obtidas empiricamente por serem necessárias na formação dos nanotubos, ao invés de um material amorfo ou cristalino e denso. Caso a síntese ocorra com a omissão das etapas ii e iii, haverá a formação de boemita (AlOOH) independente da presença de Si(IV) no meio. Esta evidência indica que as etapas ii e iii permitem a predominância de determinadas espécies de Al(III) e Si(IV) que possibilitam a formação do nanotubo aluminosilicato na etapa (v). Logo, a especificação química deste sistema em que coexistem diversos aluminatos, silicatos e aluminosilicatos torna-se desafiadora, porém necessária para a compreensão do mecanismo de formação dos nanotubos.

Por outro lado, os resultados das análises realizadas ao longo do processo de síntese, como difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espalhamento dinâmico de luz (EDL), são utilizados para propor diferentes mecanismos de crescimento dos nanotubos em termos somente de suas dimensões e formas. Alguns

estudos sugerem que o crescimento dos nanotubos ocorre via um processo cinético e outros sugerem via processo termodinâmico. Embora ainda não exista um consenso sobre o processo de crescimento, a definição dos aluminossilicatos presentes no meio torna-se uma etapa necessária no estudo do mecanismo de formação dos nanotubos.

6.1.1 - Especiação química de aluminossilicatos em solução aquosa

Os minerais aluminossilicatos são dominantes na crosta terrestre e conhecidos por serem, na maioria das vezes, poucos solúveis em água. Mesmo assim, complexos formados entre as espécies alumínio (III) e ácido silícico ou ânions silicatos estão presentes em solução aquosa. A existência de diversos aluminossilicatos naturais e sintéticos é possível devido ao singular comportamento de alumínio e silício em solução aquosa. A especiação química dos íons Al(III) em solução aquosa é caracterizada por diferentes espécies de hidrólise em função do pH do meio, sendo que a grande dificuldade encontrada na definição das espécies reside no fato da reação de hidrólise ser muito lenta além da polimerização não ocorrer de forma gradativa.² O íon Si(IV) está presente na forma monomérica Si(OH)₄, em solução diluída ácida ou neutra, embora facilmente ocorra oligomerização caso a concentração desta espécie no meio seja elevada.

A formação de soluções metaestáveis é prevenida quando as reações acontecem em altas temperaturas.² Contudo, à temperatura ambiente, a interpretação dos resultados experimentais pode ser dificultada pela cinética lenta de formação de espécies polinucleares e por soluções metaestáveis, levando a uma complexa especiação química e, muitas vezes, constantes de formação contraditórias.³

A reação do íon Al(III) com o ácido silícico na formação de aluminossilicato e hidroxialuminossilicato (HAS) é alvo de estudo de diversos grupos nos últimos 40 anos, como aponta o artigo de revisão de Exley et al.⁴ Spadini et al.³ realizaram um estudo da formação do complexo AlOSi(OH)₃²⁺ em solução aquosa, a partir de Al³⁺ e Si(OH)₄, numa reação estequiométrica Si:Al igual a 1,0. Neste estudo, os autores construíram um gráfico de distribuição das espécies a partir das constantes obtidas para as hidrólises dos íons Al(III) e Si(IV) (Figura 6.1). Na Figura 6.1 é possível observar a diversidade de íons Al(III) formados em uma pequena faixa de pH. Em pH muito baixo, são formadas espécies monoméricas, mas quando a acidez diminui espécies diméricas, [Al₂(OH)₂]⁴⁺, triméricas, [Al₃(OH)₄]⁵⁺ e poliméricas, [Al₁₃(OH)₂₄]⁷⁺ são formadas. Esta última espécie consiste de um alumínio tetraédrico rodeado por 12 alumínio octaédricos. Para o íon Si(IV) ocorre a predominância da espécie Si(OH)₄ na faixa de pH estudada.

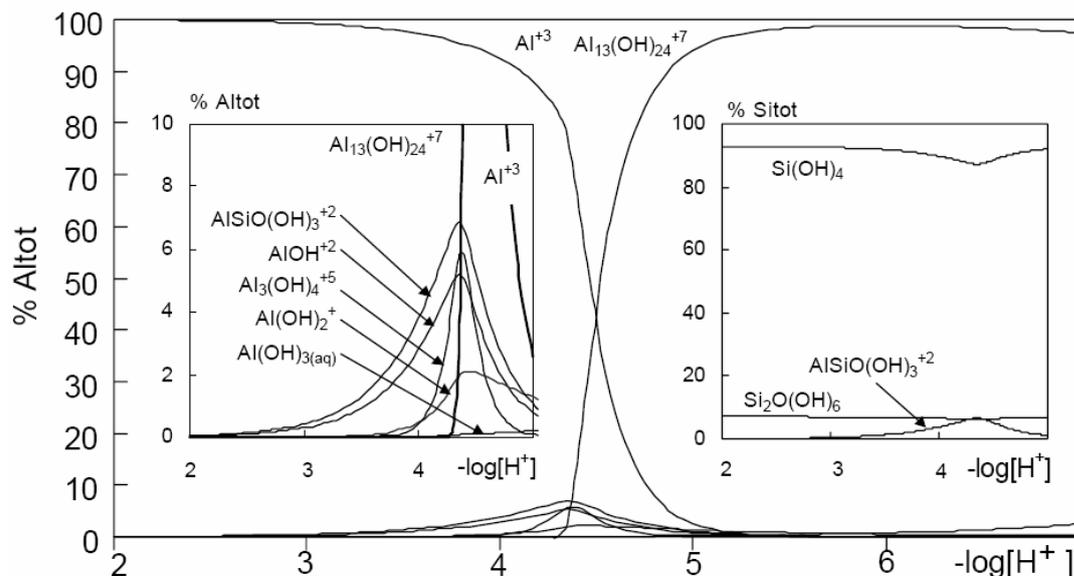


Figura 6.1 – Diagrama da especiação química de Al (gráfico à esquerda e principal) e Si (gráfico à direita). Diagrama retirado de Spadini et al.³

Diferentes HAS são formados em solução, dependendo da proporção Si:Al no meio. De acordo com Exley et al.⁴, acredita-se que o mecanismo de formação da imogolita deva ocorrer via a formação inicial de um HAS, com proporção Si:Al igual a 0,5. A relação Si:Al é muito importante na solução contendo os reagentes, pois diferentes razões Si:Al resultarão em diferentes tipos de HAS. Ainda segundo Exley et al.⁴, está constatado que identificar a formação de HAS é uma tarefa mais fácil do que elucidar o seu mecanismo de formação. Informações definitivas sobre a estrutura e as propriedades termodinâmicas de HAS em solução ácida ou neutra são vagas, pois as concentrações de HAS envolvidas no meio são muito baixas para sua detecção direta por Raman, RMN ²⁹Si ou ²⁷Al. A ausência de atividade redox exclui a caracterização via método eletroquímico. Métodos indiretos como, cromatografia, diálise, troca iônica e técnicas de filtração por membrana são utilizadas para determinar qualitativamente a sua formação em solução.

Exley et al.⁴ propuseram possíveis reações para a formação da espécie HAS mais simples (Figura 6.2). Para os autores, é possível “imaginar” como o ácido $Si(OH)_4$ seria capturado pela unidade hexagonal de gibbsita através da condensação por pontes hidroxila alternadas (Figura 6.2- esquema 1 a 3), e então essas unidades se uniriam. Contudo, seria difícil perceber como a incorporação de $Si(OH)_4$ levaria a uma significativa redução no crescimento da gibbsita uma vez que os sítios de crescimento não seriam bloqueados pela inclusão do $Si(OH)_4$. Além disso, a formação da imogolita é dependente da temperatura, e

a ação do aquecimento deverá influenciar no arranjo e rearranjo dos íons Si (IV) e Al (III) para a formação da fase cristalina (imogolita). Desta forma, os autores especulam que a reação inicial de condensação envolverá ligação de $\text{Si}(\text{OH})_4$ ao Al-OH em átomos de alumínio adjacentes, e que a interação com $\text{Si}(\text{OH})_4$ será estabilizada posteriormente por uma terceira ligação Si-O-Al (Figura 6.2-esquema 4). Esta interação favoreceria o crescimento em uma direção particular, e este crescimento direcionado é confirmado por análise de microscopia eletrônica de força atômica. Além disso, a análise dos dados de titulação sugere que esse processo não envolve liberação de prótons.

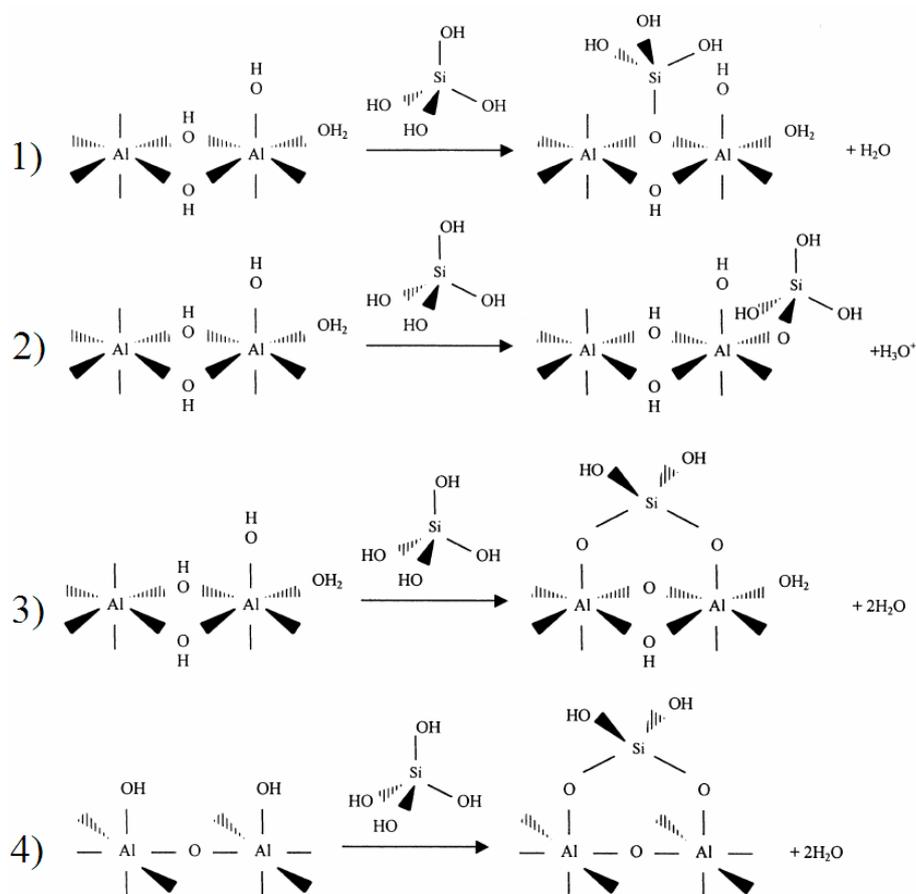


Figura 6.2 – Esquema mostrando possíveis reações para a formação de HAS propostos por Exley et al.⁴. Figura adaptada de Exley et al.⁴

Diante dos resultados experimentais discutidos, considerando a especiação química dos aluminossilicatos em solução aquosa, percebe-se que as espécies presentes no meio ainda não são bem conhecidas, e que estudos teóricos podem auxiliar na definição do processo inicial de formação dos aluminossilicatos e no mecanismo de formação dos nanotubos de imogolita.

6.1.2 – Mecanismo de formação e crescimento dos nanotubos de imogolita

Na literatura, alguns autores propõem que a formação dos nanotubos de imogolita ocorre a partir de um intermediário chamado proto-imogolita, com base em resultados de RMN, DRX, MET.⁵⁻⁷ De acordo com Wilson et al.⁷, se não há o fechamento do nanotubo, o produto formado é chamado proto-imogolita, e quando ocorre a formação do nanotubo, o produto é denominado imogolita. O mecanismo de fechamento do tubo é baseado na formação de lâminas/camadas de gibbsita que eventualmente desenvolvem curvatura devido à ligação de grupos silicato. A presença e detecção do intermediário proto-imogolita são questionáveis, pois Wilson et al.⁷ afirmam que é possível detectá-lo através de MET embora Mukherjee et al.⁸ afirmem que essa detecção não seja possível.

Segundo Wilson et al.⁷ observa-se que, durante o processo de síntese, a quantidade de nanotubos formados aumenta substancialmente com o tempo de reação, sendo que não há formação de NTs nas primeiras horas da reação e todos os precursores são consumidos após 120 h de síntese. Desta forma, os autores sugeriram que a formação do intermediário proto-imogolita ocorreu no início da reação, e os precursores promoveram a nucleação para o crescimento e formação dos nanotubos através da polimerização, num modelo de mecanismo cinético.

No entanto, de acordo com Mukherjee et al.⁸, necessita-se de mais evidências experimentais para este mecanismo. Em contraste a este mecanismo cinético, existe a possibilidade de um processo termodinâmico de auto-organização.

A Figura 6.3 mostra uma representação esquemática dos principais eventos que podem acontecer em cada um dos dois possíveis mecanismos, proposta por Mukherjee et al.⁸ Em um crescimento induzido cineticamente, o comprimento do nanotubo crescerá substancialmente com o tempo de reação como se unidades de crescimento fossem adicionadas nas extremidades dos nanotubos. Enquanto isso, num processo auto-organizado controlado termodinamicamente, nanotubos de dimensões específicas são esperados de se auto-organizar orientados pelas propriedades da solução dos precursores e pela temperatura.

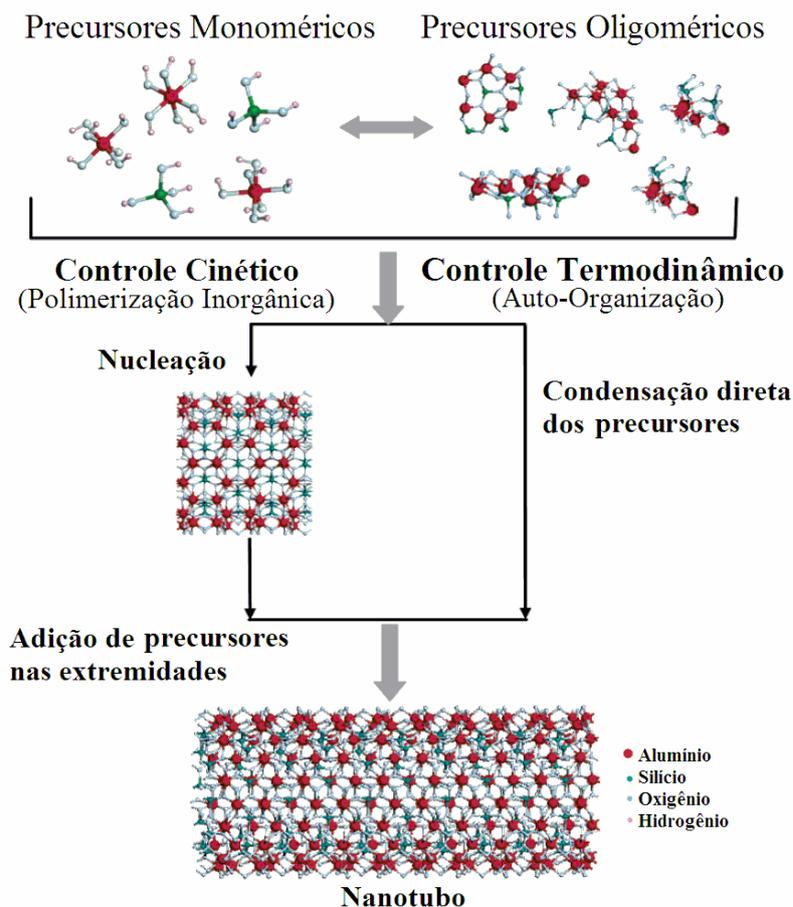


Figura 6.3 – Esquema dos possíveis mecanismos de formação dos nanotubos de imogolita em solução aquosa. Figura adaptada de Mukherjee et al.⁸

Em um estudo sistemático, Mukherjee et al.⁸ investigaram o crescimento dos nanotubos de imogolita, através da utilização de várias técnicas complementares de caracterização para sondar as dimensões, estrutura e morfologia dos nanotubos, tais como: difração de elétrons e raios-X, MET, EDL. Segundo os autores, a combinação destas técnicas revelou novos aspectos sobre o processo de formação dos nanotubos. Além disso, uma análise matemática detalhada dos dados de espalhamento dinâmico de luz forneceu informações quantitativas sobre as dimensões dos nanotubos em solução. O comprimento praticamente constante dos nanotubos (~100 nm) ao longo do processo de síntese tende a favorecer um mecanismo auto-organizado, ao contrário de um mecanismo cinético envolvendo a formação do intermediário proto-imogolita, que aumenta em comprimento pela adição de precursores. As amostras, após filtração, não revelaram qualquer sinal de outras nanopartículas exceto os próprios nanotubos. Sendo assim, à luz do trabalho desenvolvido, Mukherjee et al.⁸, sugeriram que os nanotubos de imogolita são produtos de

um processo auto-organizado controlado termodinamicamente. Em outras palavras, a formação de nanotubos pequenos (~100 nm comprimento) e monodispersos em diâmetro é a etapa final de uma reação ao contrário de uma etapa intermediária para o crescimento de nanotubos mais longos.

Recentemente, com o intuito de elucidar as discrepâncias existentes, Yang et al.⁹ realizaram um estudo sobre o mecanismo de crescimento dos nanotubos de imogolita. A vantagem deste estudo foi possibilitar a observação direta dos nanotubos de imogolita via MET e realizar uma análise semiquantitativa do número de tubos formados e seus diâmetros. A observação direta de nanotubos individuais foi possível devido à utilização de um novo método de preparação das amostras para serem analisadas via MET. As contribuições deste estudo foram: (i) Pela primeira vez foi possível mostrar que há a formação de nanotubos de imogolita nos estágios iniciais da reação (~1 hora); (ii) o comprimento médio dos NTs aumenta consideravelmente nos estágios iniciais da reação, de 22 nm em 1 hora para 101 nm em 24 horas, e atinge um estágio estável depois disso; (iii) nas primeiras 24 horas da reação, o número e comprimento médio dos NTs aumentam rapidamente; (iv) o crescimento dos NTs não cessa no período de 37-120 horas, mas torna-se mais lento. Isto significa que os NTs continuam a crescer ao longo do processo de síntese, como previsto pelo mecanismo de crescimento cinético, e em contradição ao mecanismo termodinâmico de auto-organização proposto Mukherjee et al.⁸, onde o crescimento dos nanotubos cessaria em certo estágio.

Segundo Yang et al.,⁹ o processo de crescimento dos NTs pode ser descrito como um mecanismo cinético de crescimento. No início, proto-imogolita e imogolitas curtas são formadas e crescem rapidamente, resultando em um rápido aumento no número e tamanho médio dos nanotubos. O crescimento substancial dos tubos e o aumento na sua concentração afetam a solução e a reação desacelera. No estágio mais avançado do processo de crescimento, a polimerização ocorre principalmente pela formação de novos nanotubos e pelo crescimento de tubos curtos, o que leva a um aumento contínuo no número e na massa total dos NTs de imogolita e a um comprimento médio de tubos relativamente constante. Além disso, os nanotubos sintetizados podem continuar a crescer, se forem inseridos como “sementes” em uma nova solução contendo os precursores da reação, podendo atingir 500 nm de comprimento.

Apesar das recentes propostas para o mecanismo de crescimento dos nanotubos de imogolita apresentadas anteriormente, ainda existem diversas questões em aberto sobre o processo de formação destas nanoestruturas. A estrutura que se forma inicialmente no meio

é plana ou encurva-se espontaneamente? Existiria um tamanho inicial para que o processo de encurvamento se iniciasse?

Diante dos resultados experimentais discutidos nas seções 6.1.1 e 6.1.2, buscou-se realizar um estudo que pudesse auxiliar na compreensão: (i) das etapas iniciais de formação de aluminosilicatos e (ii) do processo de crescimento e deformação da imogolita até o fechamento do tubo, e assim gerar informações no nível molecular que possam contribuir o entendimento das questões apresentadas que ainda estão em aberto.

Neste contexto, na primeira etapa do presente capítulo, realizou-se um estudo teórico da hidrólise do íon Al(III) e da formação de HAS na proporção Si:Al igual a 0,5. Os objetivos desta etapa foram: (i) auxiliar na compreensão da hidrólise do íon Al(III) em solução aquosa, contemplando inicialmente somente as espécies monoméricas; (ii) estudar as possíveis reações que levam à formação de HAS proposto por Exley et al.⁴, a partir de um dímero de alumínio e Si(OH)₄, e comparar as estabilidades relativas entre as espécies estudadas.

Na segunda etapa, realizou-se um estudo estrutural para diferentes modelos no processo de formação do tubo. Os objetivos desta etapa foram: (i) qual é o efeito da coordenação do grupo silicato ao anel de gibbsita; (ii) identificar quais são os parâmetros estruturais que influenciam na deformação da camada plana de imogolita e formação do tubo; (iii) investigar o comportamento de camadas inicialmente planas da imogolita.

6.2 – Abordagem Computacional

O estudo teórico realizado no presente capítulo foi dividido em duas etapas, com metodologias distintas. Na primeira etapa, a especiação química de íons aluminosilicatos e a hidrólise do íon Al(III) em solução aquosa foram estudados utilizando-se as metodologias teóricas DFT/PCM. Na segunda etapa, a investigação do comportamento de camadas planas e parcialmente encurvadas de proto-imogolita foi realizada através da metodologia DFTB.

Na primeira etapa, os cálculos para a reação de hidrólise do íon Al(III) foram realizados utilizando-se a mesma metodologia utilizada nos capítulos 3 e 4. Os cálculos para o estudo dos possíveis caminhos de formação de HAS foram realizados utilizando-se o

conjunto de funções de base 6-311G(d) e o funcional de troca-correlação BLYP,^A implementados no programa Gaussian 03.¹⁰ As análises vibracionais foram realizadas para assegurar que as espécies encontradas são estruturas de mínimo na superfície de energia potencial e para obtenção de dados termodinâmicos necessários para as análises energéticas. O modelo do contínuo polarizável, PCM, foi utilizado para estimar a energia de solvatação, sendo utilizado o nível de cálculo HF/6-31+G(d), implementado no programa Gaussian 03.¹⁰

Na segunda etapa, os modelos de camada da imogolita inicialmente plana e proto-imogolita (nanotubo aberto) foram simulados através de dinâmica molecular baseado na metodologia Car-Parrinello para a DFTB,¹¹ numa versão experimental do programa deMon desenvolvida pelos Profs. Thomas Heine e Mathias Rapacioli. Os modelos estudados para a imogolita plana apresentaram problemas na convergência das cargas no método DFTB padrão e foram utilizados como testes para a nova metodologia implementada pelo Prof. Mathias Rapacioli, então pós-doutor no grupo do Prof. Gotthard Seifert da Technische Universität Dresden. A simulação foi realizada por 100 ps, e as trajetórias foram geradas com o algoritmo *velocity Verlet*,¹² usando-se um passo de 0,12 fs.

6.3 – Resultados e Discussão

6.3.1 - Especificação química de aluminossilicatos em solução aquosa

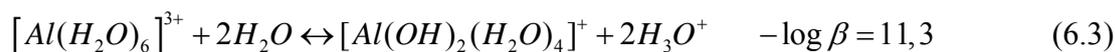
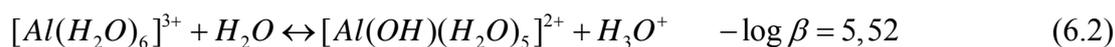
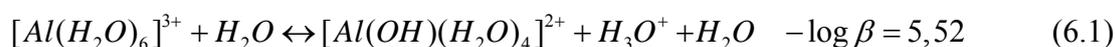
Iniciamos esta etapa com os resultados obtidos para a hidrólise do íon Al(III) em solução aquosa. Como foi mencionado anteriormente, a reação de hidrólise é dependente do pH do meio, e a espécie predominante do íon monomérico varia de acordo com o valor do pH. Além disso, processos de desidratação podem participar da hidrólise do íon Al(III), e torna mais complexa a definição das espécies no meio. No intervalo de pH de 3 a 7, a geometria da espécie predominante no meio variará de octaédrica a tetraédrica. A espécie octaédrica $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é predominante em $\text{pH} \leq 4,0$ e foi caracterizada por diversas técnicas experimentais e teóricas como um octaedro regular.¹³ Os primeiros produtos de hidrólise, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, coexistem na região $3,0 < \text{pH} < 4,5$; além da presença de espécies diméricas e triméricas.

Geralmente, assume-se por analogia a outros sistemas metálicos trivalentes, sem justificação experimental, que a geometria do alumínio permanecerá octaédrica nas espécies $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Em contrapartida, baseados em dados de RMN para ^1H , ^{17}O ,

^A Os cálculos para a formação de HAS foram realizados pela estudante de graduação mexicana, Cláudia Zavala, em estágio no nosso grupo de pesquisa no período de outubro a dezembro de 2006.

^{27}Al , Swaddle et al.¹⁴ mostraram que o primeiro produto de hidrólise é pentacoordenado, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Corroborando com esta proposta, Ikeda et al.¹⁵ realizaram um estudo de dinâmica molecular baseado no método Car-Parrinello para os produtos monoméricos da hidrólise do íon $\text{Al}(\text{III})$, e mostraram a predominância da espécie pentacoordenada $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Além disso, Ikeda et al.¹⁵ reproduziram corretamente a energia livre de Gibbs, $\Delta G \approx 8,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, para a reação de primeira hidrólise formando a espécie pentacoordenada.

Neste trabalho, foram contempladas as espécies de hidrólise monoméricas, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, como é mostrado nas reações de hidrólise seguintes (equações 6.1-6.4). Neste estudo, foi considerada a possibilidade de formação de $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ pentacoordenado e hexacoordenado, equações 6.1 e 6.2, respectivamente.



A energia livre de Gibbs foi calculado para o processo de hidrólise do íon $\text{Al}(\text{III})$ de forma semelhante ao apresentado no capítulo 3. Todas as energias estimadas para as reações de hidrólise e suas respectivas constantes de formação são apresentadas na Tabela 6.1.

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 6.1, podemos observar que a metodologia utilizada não descreve bem as reações de hidrólise, em contraste aos resultados obtidos para a hidrólise de íons metálicos (Capítulos 3 e 4). O valor da constante de equilíbrio estimada por nós como a mais estável para a reação da primeira hidrólise, formando a espécie hexacoordenada $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, é 8 unidades logarítmicas maior do que o valor experimental. No caso da espécie pentacoordenada proposta por Swaddle et al.,¹⁴ a diferença entre o valor estimado no nosso trabalho e o experimental é igual a 15 unidades logarítmicas. As estruturas obtidas para as espécies de hidrólise são apresentadas na Figura 6.4.

A combinação de metodologias DFT e UAHF/PCM pode ser aplicada com sucesso para espécies estáveis que representem a média encontrada no meio. Além disso, o modelo PCM deve ser capaz de determinar um valor razoável para o ΔG de solvatação, o que nem

sempre é possível, devido às limitações do modelo. No caso da hidrólise do íon Al(III), observa-se a necessidade do tratamento explícito das moléculas de água a fim de reproduzir o sistema de interesse. Desta forma, métodos capazes de amostrar a superfície de energia potencial, tais como dinâmica molecular e Monte Carlo, são necessários para estimar as constantes de estabilidades, como mostrou Ikeda et al.¹⁵

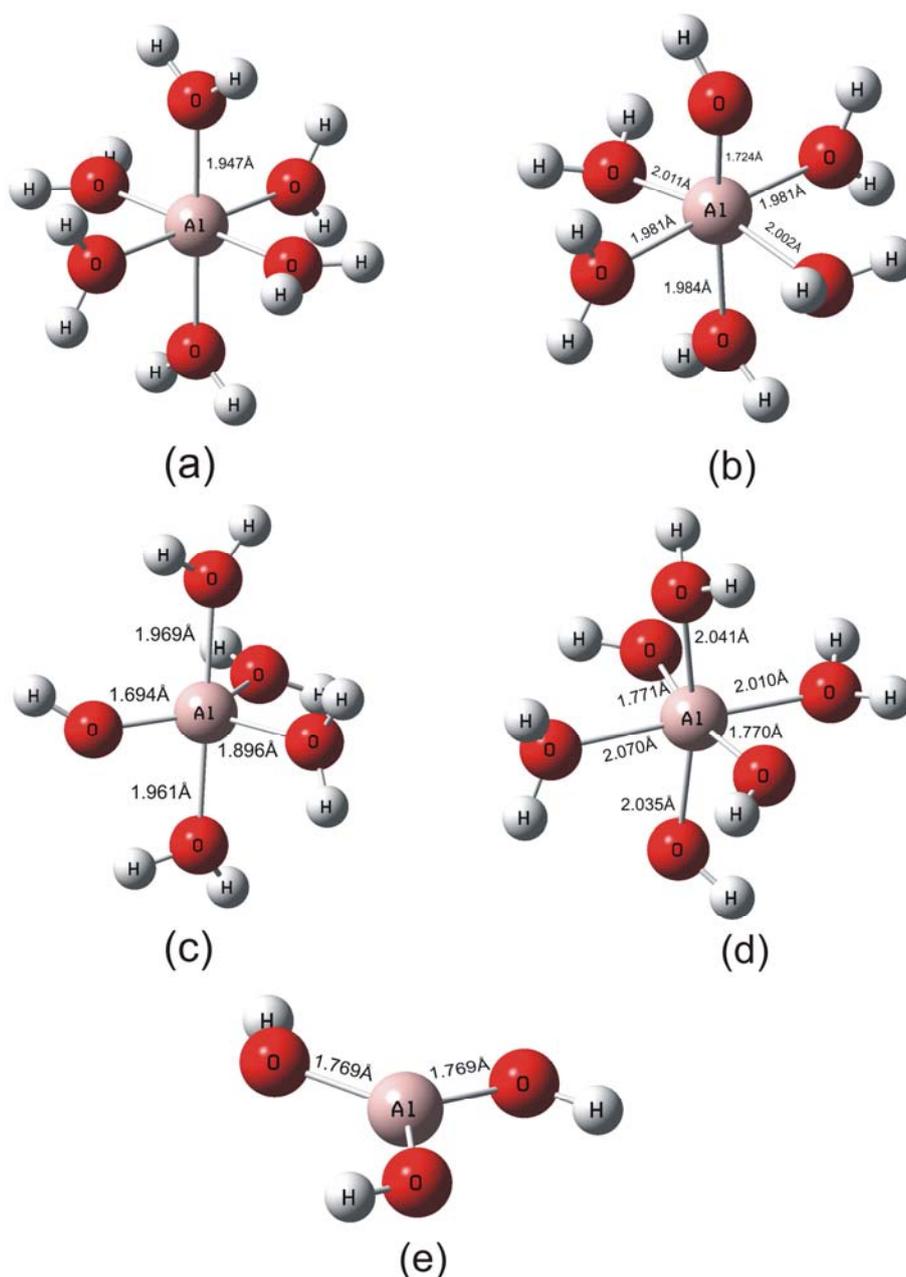


Figura 6.4 – Estruturas obtidas no estudo da hidrólise do íon Al(III) (a) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ (b) $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ (c) $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^{1+}$ (d) $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$ (e) $[Al(OH)_3]$.

Tabela 6.1 – Energias livres das reações de hidrólise do íon Al(III) em solução aquosa (ΔG^{tot}) utilizando diferentes níveis de teoria.^{a,b}

Reações	Conjuntos de Base	ΔE^{ele}	$\Delta G^{\text{Term c}}$	$\Delta(\Delta G^{\text{solv}})$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	$-\log \beta$
1ª hidrólise						
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ H_2O (produto pentacoordenado)	BP86/DZVP2	-100,4	-14,4	140,1	25,3	18,5
	BP86/TZVP	-100,6		145,4	30,4	22,3
	BP86/A-PVTZ	-99,3		141,7	27,9	20,5
	PBE/DZVP2	-98,6		134,9	21,9	16,1
	PBE/TZVP	-98,7		139,3	26,2	19,2
	PBE/A-PVTZ	-97,3		139,7	27,9	20,5
	Experimental					7,5
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ (produto hexacoordenado)	BP86/DZVP2	-133,4	-1,2	155,4	18,5	13,6
	BP86/TZVP	-131,1		152,7	18,1	13,2
	BP86/A-PVTZ	-132,4		156,4	20,4	14,9
	PBE/DZVP2	-132,9		155,0	18,5	13,6
	PBE/TZVP	-131,4		154,3	19,3	14,2
	PBE/A-PVTZ	-131,9		156,0	20,5	15,0
	Experimental					7,5
2ª hidrólise						
${}^e [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{trans}-[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+} +$ $2\text{H}_3\text{O}^+$ (produto hexacoordenado)	BP86/DZVP2	-171,6	-2,7	193,1	13,9	10,2
	BP86/TZVP	-169,3		191,0	14,2	10,4
	BP86/A-PVTZ	-169,3		195,1	18,3	13,4
	PBE/DZVP2	-171,7		192,1	12,9	9,5
	PBE/TZVP	-169,4		192,7	15,7	11,5
	PBE/A-PVTZ	-166,5		192,7	18,8	13,8
	Experimental					15,4
3ª hidrólise						
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $[\text{Al}(\text{OH})_3] + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ (produto tricoordenado)	BP86/DZVP2	-73,7	-38,0	114,5	2,8	2,0
	BP86/TZVP	-74,2		112,7	0,4	0,3
	BP86/A-PVTZ	-68,4		115,8	9,4	6,9
	PBE/DZVP2	-68,6		113,4	6,7	4,9
	PBE/TZVP	-69,4		113,5	6,1	4,5
	PBE/A-PVTZ	-63,0		114,6	13,5	9,9
	Experimental					23,6

^a Todas os valores de energia são dados em kcal.mol⁻¹. ^b O meio usado no modelo PCM foi água ($\epsilon = 78,4$).

^c Contribuição térmica dada a 298,15 K. ^d $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{T}} + \Delta(\Delta G^{\text{solv}}) - nRT \ln[H_2O]$, ΔE^{ele} (energia eletrônica no estado gasoso), ΔG^{term} (contribuição térmica incluindo energia do ponto zero), ΔG^{solv} (energia de solvatação) ^e Como os isômeros *cis* e *trans* eram degenerados, optamos por apresentar somente os resultados do isômero *trans*.

A formação do HAS mais simples na proporção 1:2 Si:Al foi investigado seguindo o modelo proposto por Exley et al.⁴ Neste estudo, foram simulados diferentes modos de coordenação entre um dímero de alumínio e o ácido silícico: monodentado mononuclear (Figura 6.5-esquemas 1 e 2), bidentado mononuclear (Figura 6.5-esquemas 4 e 6) bidentado binuclear (Figura 6.5 – esquema 3 e 5).

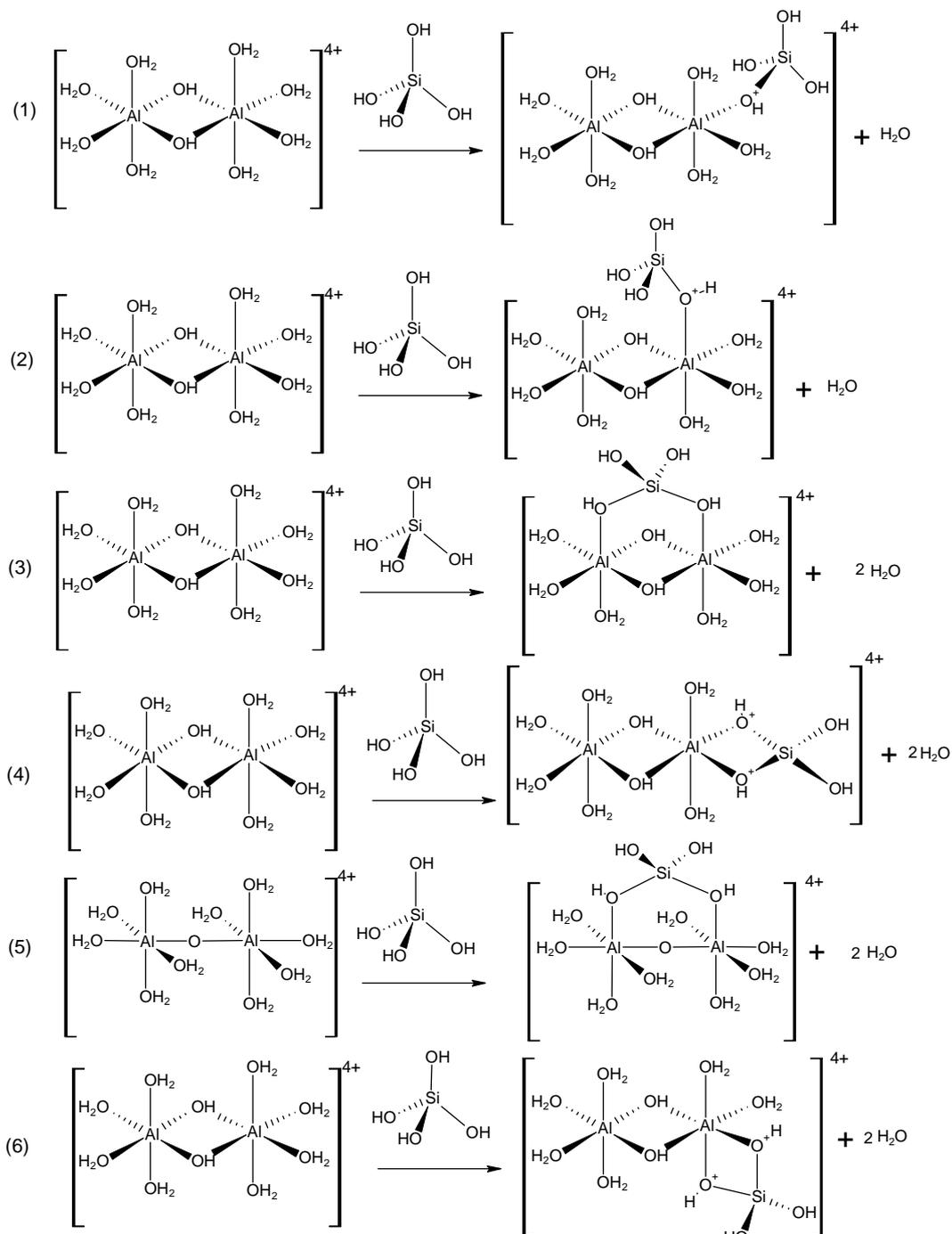


Figura 6.5 – Reações estudadas que levam aos diferentes produtos na formação do hidroxialuminosilicato (HAS) mais simples na proporção 1:2 Si:Al.

Resultados disponíveis na literatura indicam que a gibbsita encontra-se carregada positivamente em pH abaixo de 10. Desta forma, os modos de coordenação foram considerados sem desprotonação e sob o pH constante durante o processo, conforme observação experimental.⁴

Na Tabela 6.2 são apresentados os resultados para a análise termodinâmica das reações mostradas na Figura 6.5. O modo de coordenação monodentado mononuclear (Esquema 2) foi encontrado como o mais estável dentre as espécies estudadas. Os resultados obtidos indicam que a reação inicial de condensação envolverá a ligação de $\text{Si}(\text{OH})_4$ a um grupo Al-OH axial. A reação proposta por Exley et al.⁴ como mais provável de ocorrer (Esquema 5), não é favorecida energeticamente no nível de cálculo utilizado neste trabalho. A escassez de resultados experimentais para os aluminossilicatos formados em solução ácida é um fator limitador, pois inviabiliza a comparação direta entre dados teóricos e experimentais.

Tabela 6.2 – Energia livre de Gibbs calculada para a reação entre $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ e $\text{Si}(\text{OH})_4$ contemplando os diferentes modos de coordenação apresentados na Figura 6.5, nível de cálculo BLYP/6-311G(d).^{a,b}

Modos de coordenação	ΔE^{ele}	ΔG^T ^c	$\Delta(\Delta G^{solv})$	ΔG^{tot} ^d
Monodentado mononuclear (1)	-47,0	4,0	7,7	-32,9
Monodentado mononuclear (2)	-46,2	3,4	4,2	-36,2
Bidentado binuclear (3)	-3,1	-7,1	9,8	4,4
Bidentado mononuclear (4)	-2,7	-8,0	28,4	22,5
Bidentado binuclear (5)	0,7	-5,7	6,9	6,7
Bidentado mononuclear (6)	-4,0	-8,6	15,0	7,2

^a Todas os valores de energia são dados em kcal.mol^{-1} . ^b O meio usado no modelo PCM foi água ($\epsilon = 78,4$). ^c Contribuição térmica dada a 298,15 K. A energia do ponto zero é incluída.

^d $\Delta G^{tot} = \Delta E^{ele} + \Delta G^T + \Delta(\Delta G^{solv}) - nRT \ln[H_2O]$, ΔE^{ele} (energia eletrônica no estado gasoso), ΔG^{term} (contribuição térmica incluindo energia do ponto zero), ΔG^{solv} (energia de solvatação)

Os resultados aqui apresentados são iniciais e inconclusivos. Neste momento, somos capazes de afirmar que, a partir da análise termodinâmica realizada, a espécie mais estável obtida aqui não está de acordo com a proposta de Exley et al.⁴ Além disso, faz-se

necessário um estudo detalhado para as novas reações que podem acontecer, com a aproximação de mais aluminatos, até a formação do anel hexagonal de imogolita. Um estudo da cinética da reação de formação HAS em solução ácida seria importante para definir o mecanismo de formação destas espécies. No entanto, este estudo não seria trivial, pois provavelmente o mecanismo não ocorrerá somente por uma única via, e especula-se que seja um mecanismo multi-canal. Além disso, os aluminatos são caracterizados pela formação de soluções metaestáveis e cinética lenta.

6.3.2 – Deformação espontânea e processo de formação da imogolita

Nesta etapa do trabalho, com o intuito de auxiliar na compreensão do processo de crescimento e deformação da proto-imogolita até o fechamento do tubo, foram escolhidos diferentes modelos, como pontos iniciais, e seus parâmetros estruturais foram analisados e discutidos. Além disso, foi investigado se uma camada de imogolita inicialmente plana sofre deformação espontânea. Os modelos escolhidos foram: cluster de gibbsita, cluster de imogolita (inclusão do grupo ortosilicato ao anel hexagonal da gibbsita), tira de imogolita (contendo 5 anéis hexagonais), camada de imogolita (contendo 5x5 anéis de gibbsita), proto-imogolita (tubo aberto) e nanotubo de imogolita (Figura 6.6). Os modelos de cluster foram otimizados utilizando metodologia DFT (PBE/TZVP), e para os outros modelos foi realizada simulação de dinâmica molecular do tipo Car-Parrinello para a DFTB.

Quando o grupo ortosilicato encontra-se ligado ao anel hexagonal da gibbsita, observa-se uma redução considerável nas distâncias de ligação O-O e Al-Al^{hex} (Figura 6.7), e para equilibrar a tensão estrutural gerada, o sistema inicialmente plano deforma-se espontaneamente e vai se fechando. Este comportamento é observado para os diferentes modelos estudados, tira e camada da imogolita, e o processo de encurvamento independe do tamanho do sistema. Na Tabela 6.3 são apresentadas as distâncias médias calculadas para os diferentes modelos. É importante mencionar que a estrutura da gibbsita já foi estudada em nosso grupo,^B utilizando os métodos DFT/PBE e SCC-DFTB, e a otimização de geometria com ambos os métodos resulta em distâncias interatômicas semelhantes às experimentais.

^B Augusto Faria Oliveira, Investigação da Adsorção de As em minerais de alumínio através de uma nova abordagem baseada na Teoria do Funcional de Densidade, Tese de Doutorado, UFMG, 2008. <http://zeus.qui.ufmg.br/~duarteh/TesesDefendidas.html>

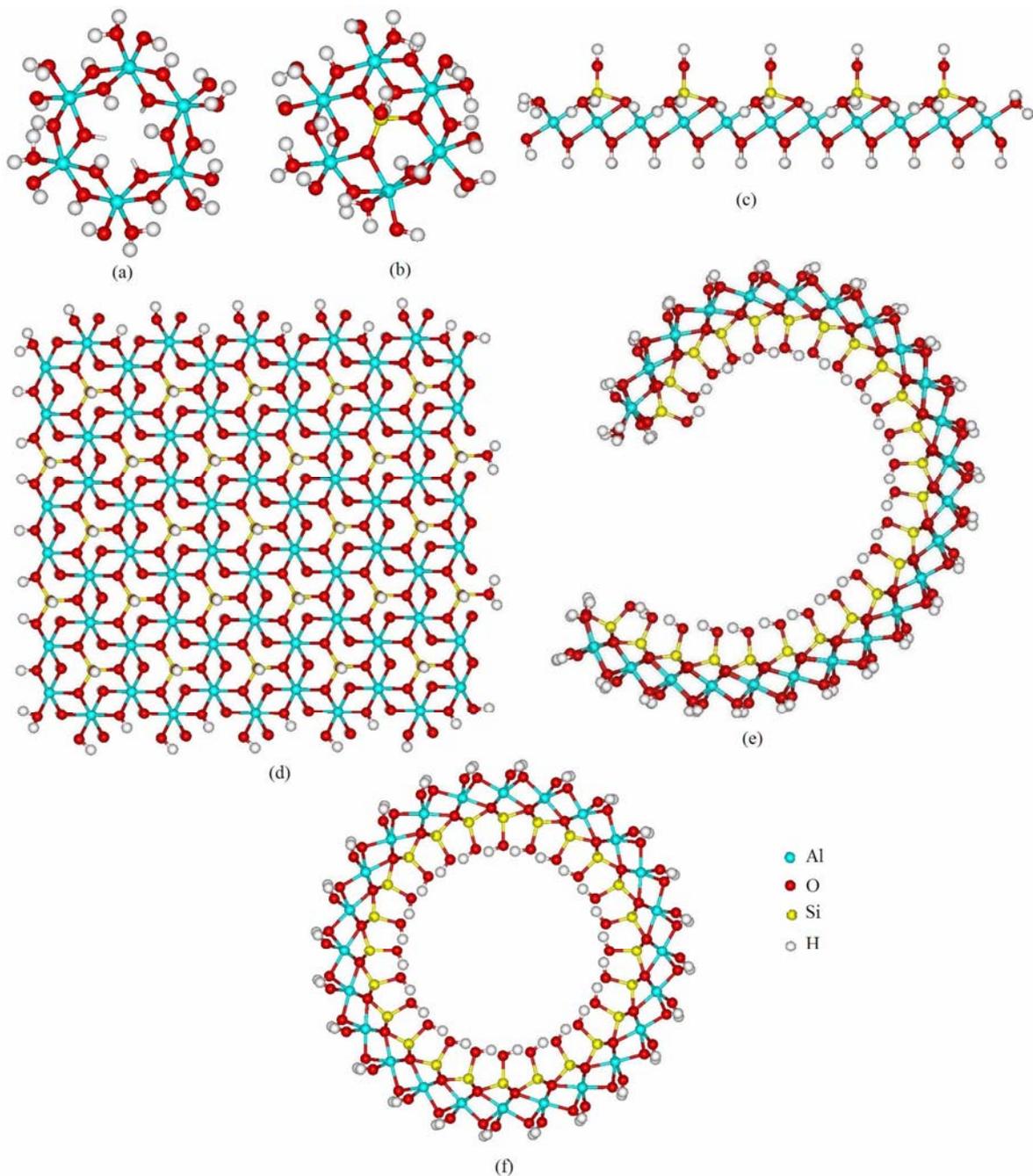


Figura 6.6 – Modelos utilizados neste estudo: (a) cluster de gibbsita; (b) cluster de imogolita; (c) tira de imogolita; (d) camada de imogolita; (e) Proto-imogolita (12,0); (f) NT de imogolita (12,0).

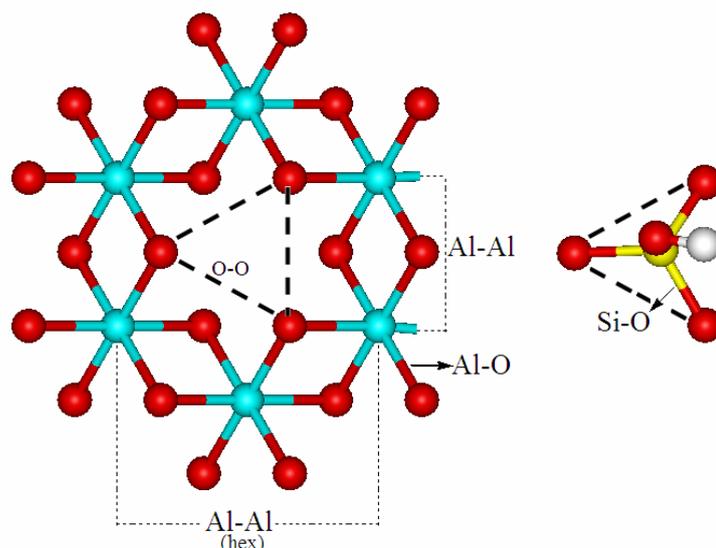


Figura 6.7 – Ilustração de um anel hexagonal de gibbsita e um grupo ortosilicato, em que são indicadas as distâncias de ligação discutidas neste trabalho.

Tabela 6.3 – Distâncias médias calculadas para um cluster de gibbsita e diferentes modelos na formação da imogolita (vide Figura 6.6).

modelo	Al-Al (Å)	Al-Al ^{hex} (Å)	O-O (Å)	Al-O (Å)	Si-O (Å)
Cluster gibbsita ^A	2,92	5,30	3,31	1,89	-----
Cluster imogolita ^A	2,92	4,93	2,72	1,90	1,66
Tira de imogolita ^B	2,97	5,02	2,72	1,90	1,68
Camada imogolita ^B	2,93	5,02	2,71	1,90	1,68
Proto-imogolita (12,0) ^B	2,90	5,01	2,68	1,89	1,68
NT imogolita (12,0) ^B	2,92	5,10	2,71	1,89	1,67

Nível de cálculo utilizado: ^ADFT: PBE/TZVP; ^BSCC-DFTB.

A inclusão de um grupo ortosilicato no centro do hexágono formado pelos átomos de Al da gibbsita provoca distorções no cluster de imogolita gerado. As distorções são marcadas pelo encurtamento da distância de ligação O-O em uma face do anel hexagonal, devido a ligação do grupo ortosilicato, enquanto a outra face sofre alongamento destas distâncias de ligação. Este encurtamento na distância O-O permanece nos diferentes modelos estudados, inclusive no nanotubo (Tabela 6.3). As distâncias de ligação Al-Al^{hex} também tornam-se menores no cluster de imogolita em comparação à gibbsita. No entanto, estas distâncias tendem a aumentar com o processo de fechamento do tubo, de forma a acomodar a tensão estrutural gerada. Os ângulos O-Si-O calculados para todos os modelos estão próximos da simetria tetraédrica, com valor médio de 109°. O ângulo Al-O-Al no

cluster de gibbsita é igual a 100° , e no nanotubo de imogolita este ângulo sofre um aumento para 108° em função da deformação resultante do fechamento do tubo.

Na Figura 6.8 é apresentado um gráfico ilustrativo para o processo de deformação da camada de imogolita, desde a estrutura inicial plana até a sua deformação e encurvamento. A análise realizada para a simulação de dinâmica molecular do tipo Car-Parrinello foi qualitativa e as configurações escolhidas e apresentadas na Figura 6.8 não estão igualmente espaçadas. Durante este processo de deformação, é possível acompanhar a variação da energia e das distâncias de ligação O-O e Al-Al^{hex}, que inicialmente eram iguais a 2,79 e 4,95 Å, respectivamente, e ao final da simulação eram iguais a 2,71 e 5,02 Å.

Os resultados obtidos neste trabalho fornecem evidências sobre a deformação espontânea de uma camada de aluminossilicato, e contrariam a proposta de Wilson et al.⁷ para o crescimento da camada até um determinado tamanho e subsequente deformação formando o nanotubo de imogolita. No caso da gibbsita, a camada inicialmente plana permanece plana, como seria esperado.

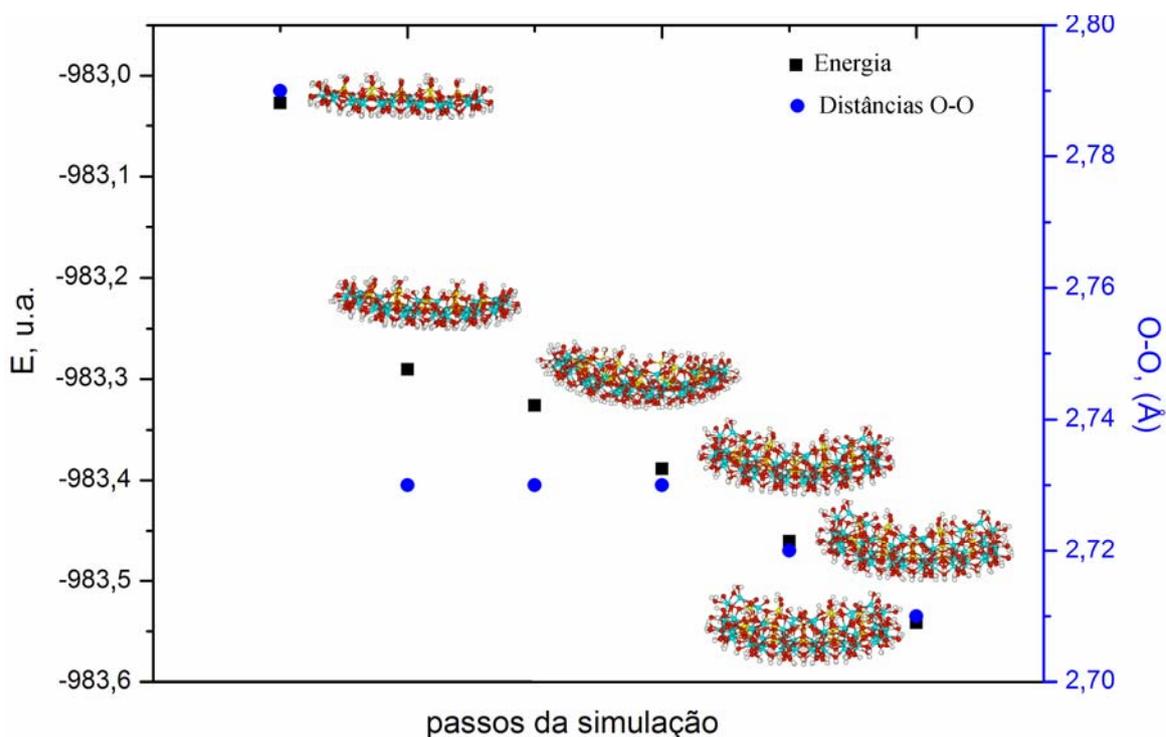


Figura 6.8 – Gráfico qualitativo ilustrando a variação da energia da camada de imogolita em função da distância de ligação O-O ao longo do processo de deformação.

6.4 – Considerações Finais

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos para a investigação das etapas iniciais do processo de formação de aluminossilicatos e para o processo de crescimento e deformação da camada de imogolita plana. Ainda hoje pouco se sabe a respeito do mecanismo de formação dos nanotubos de imogolita, principalmente devido à falta de conhecimento em relação às espécies presentes no meio.

Na primeira etapa deste estudo, foram realizados estudos teóricos para a formação de hidroxialuminossilicatos (HAS) na proporção Si:Al igual a 0,5 e para a hidrólise do íon Al(III) em solução.

No processo de formação de HAS, os resultados obtidos são iniciais e indicam que a reação entre $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ e $\text{Si}(\text{OH})_4$ leva a formação de uma espécie monodentada mononuclear. Pretende-se estender este estudo contemplando as subseqüentes reações que podem acontecer até a formação do anel hexagonal, contendo 6 átomos de alumínio e um grupo silicato. No entanto, ainda será necessário estabelecer uma metodologia adequada, pois o número de espécies que podem ser formadas e devem ser contempladas é consideravelmente grande para otimização de geometria via DFT. Provavelmente utilizaremos o método DFTB ou algum método semi-empírico. A especiação química dos íons Al(III) em solução aquosa é caracterizada por diferentes espécies sendo formadas no meio, sendo que a interpretação dos resultados é dificultada pela cinética lenta das reações e por soluções metaestáveis. A luz destes fatos, um estudo da cinética de formação de HAS seria muito importante, embora não seja trivial, pois devido à diversidade de espécies no meio, provavelmente o mecanismo não ocorrerá somente por uma única via.

No capítulo 4 foram apresentados alguns resultados do estudo completo realizado neste capítulo para a reação de hidrólise do íon Al(III). A reação de hidrólise íon Al(III) não foi bem descrita, observando-se uma grande discrepância entre os valores calculados e experimentais. As espécies de Al(III) no meio são muito lábeis, e a metodologia utilizada neste estudo (DFT/PCM) pode ser aplicada com sucesso para espécies que representem a média encontrada no meio. No caso do Al(III), observa-se a necessidade do tratamento explícito das moléculas de água a fim de descrever corretamente a formação de espécies hidrolisadas.

Os resultados apresentados na segunda etapa deste trabalho são importantes, pois mostram o processo de deformação espontâneo de uma camada de imogolita inicialmente plana. Esses resultados não corroboram com a proposta de Wilson et al.⁷ em que a camada

plana crescerá até certo tamanho e depois ela sofrerá deformação e formará o nanotubo. Na natureza, não se observa uma camada plana na mesma composição do nanotubo de imogolita. Este comportamento é justificado pelo efeito que o grupo ortosilicato provoca ao se ligar no interior do anel da gibbsita. A inclusão de um grupo ortosilicato provoca distorções no produto formado. Essas distorções são marcadas pelo encurtamento da distância de ligação O-O em uma face do anel hexagonal, e para equilibrar a tensão estrutural gerada, o sistema inicialmente plano deforma-se espontaneamente e vai se fechando.

O esquema abaixo (Figura 6.9) ilustra as etapas que fomos capazes de estudar atualmente através da aplicação de metodologias teóricas. Devido a complexidade do sistema estudado e devido a ausência de dados experimentais, apenas informações no nível molecular para as etapas iniciais de formação dos aluminossilicatos, ou para os nanotubos já formados foram fornecidos. O item b na Figura 6.9 simboliza a diversidade e complexidade de reações que podem acontecer simultaneamente e levar à formação dos nanotubos.

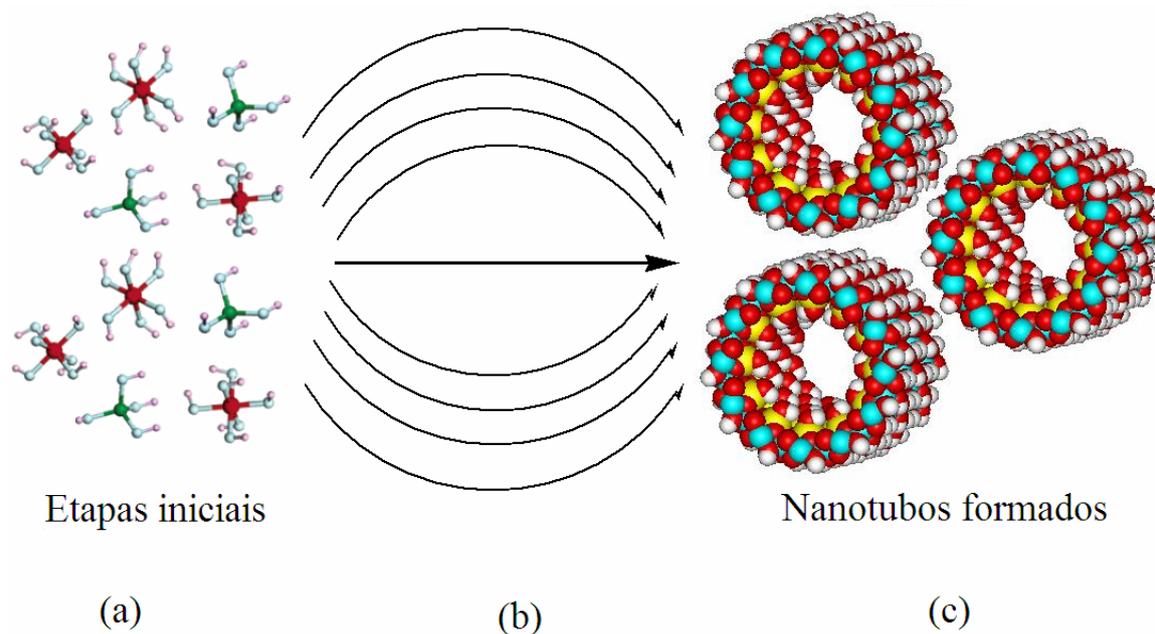


Figura 6.9 – Esquema simbolizando as etapas em que fomos capazes de estudar neste trabalho.

6.5 – Referências Bibliográficas

- (1) Mukherjee, S. PhD Thesis. *Synthesis, Characterization and Growth Mechanism of Single-Walled Metal Oxide Nanotubes*, Georgia Institut of Technology, 2007.
- (2) Swaddle, T. W. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 665-686.
- (3) Spadini, L.; Schindler, P. W.; Sjoberg, S. *Aquat. Geochem.* **2005**, 11, 21-31.
- (4) Exley, C.; Schneider, C.; Doucet, F. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 127-135.
- (5) Hu, J.; Kannangara, G. S. K.; Wilson, M. A.; Reddy, N. J. *Non-Cryst. Solids* **2004**, 347, 224-230.
- (6) McCutcheon, A.; Hu, J.; Kannangara, G. S. K.; Wilson, M. A.; Reddy, N. J. *Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 1967-1972.
- (7) Wilson, M. A.; Lee, G. S. H.; Taylor, R. C. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 296, 172-181.
- (8) Mukherjee, S.; Bartlow, V. A.; Nair, S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4900-4909.
- (9) Yang, H. X.; Wang, C.; Su, Z. H. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4484-4488.
- (10) *Gaussian 03, Revision D.01*; M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, ; M. A. Robb, J. R. C., J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, ; K. N. Kudin, J. C. B., J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, ; V. Barone, B. M., M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, ; G. A. Petersson, H. N., M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, ; R. Fukuda, J. H., M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, ; H. Nakai, M. K., X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev, A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; P. Y. Ayala, K. M., G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, ; V. G. Zakrzewski, S. D., A. D. Daniels, M. C. Strain, ; O. Farkas, D. K. M., A. D. Rabuck, K. Raghavachari, ; J. B. Foresman, J. V. O., Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, ; J. Cioslowski, B. B. S., G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, ; I. Komaromi, R. L. M., D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, ; C. Y. Peng, A. N., M. Challacombe, P. M. W. Gill, ; B. Johnson, W. C., M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,;Gaussian, Inc.;2004
- (11) Rapacioli, M.; Barthel, R.; Heine, T.; Seifert, G. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126.
- (12) Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 637-649.
- (13) Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; Wiley: Chichester, 1997.
- (14) Swaddle, T. W.; Rosenqvist, J.; Yu, P.; Bylaska, E.; Philips, B. L.; Casey, W. H. *Science* **2005**, 308, 1450-1453.
- (15) Ikeda, T.; Hirata, M.; Kimura, T. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124.

Capítulo 7

Considerações Finais e Perspectivas

A compreensão de diferentes processos relacionados ao meio ambiente, a catálise, a química, a geoquímica, a biologia molecular e aos nanomateriais, tem realçado a importância da especiação química e atraído, cada vez mais, a atenção de pesquisadores. A presente tese de doutorado teve como foco a especiação química de íons metálicos em solução aquosa, contemplando seus processos de hidratação e hidrólise, bem como o estudo da estabilidade, propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de argilominerais.

O processo de solvatação e hidrólise de íons metálicos pela água não é somente um dos aspectos mais fundamentais da química em solução, mas também é uma área em que a compreensão detalhada no nível molecular ainda é escassa. Métodos potenciométricos e espectrofotométricos são usados largamente na estimativa de constantes de formação de espécies em solução. No entanto, a determinação das estruturas moleculares de diferentes espécies hidratadas ou produtos de hidrólise via os métodos instrumentais atuais ainda permanece um desafio. Geralmente, a concentração de espécies solúveis é muito baixa para ser detectada, por exemplo, por EXAFS, além da dificuldade de detecção de espécies individuais devido à coexistência simultânea de diferentes espécies em uma mesma faixa de pH. Neste sentido, os resultados apresentados na presente tese mostram que os estudos aplicando metodologias teóricas podem auxiliar na definição e entendimento desses processos químicos.

No capítulo 3 foram apresentados os resultados para o estudo da hidrólise dos íons Fe(III), Fe(II) e Mn(II) em solução aquosa. Os resultados apresentados evidenciam que espécies de diferentes geometrias e números de coordenação são formadas, dependendo do pH do meio. O estado fundamental spin alto, sexteto para Fe(III) e Mn(II) e quinteto para Fe(II), foi obtido para todas as estruturas contempladas, com exceção para as espécies *cis*-[Fe(OH)₂(H₂O)₄]¹⁺, cujo estado de spin é quarteto, e *cis*-[Fe(OH)₂(H₂O)₄]¹⁺, que é triplete. Os resultados encontrados sugerem que a combinação das metodologias DFT e UAHF/PCM com apenas a primeira camada de solvatação explícita é suficiente para

descrever as reações de hidrólise dos íons metálicos Fe(III), Fe(II) e Mn(II). Os melhores resultados encontrados para estes sistemas utilizando a combinação DFT e UAHF/PCM foram para o funcional PBE e conjunto de funções de base TZVP. As energias para a reação de hidrólise são em média 5 kcal.mol^{-1} diferentes dos respectivos valores experimentais. O potencial de ionização e o potencial redox para as reações de redução de Fe(III) a Fe(II) e Mn(III) a Mn(II) foram calculados, sendo observado uma boa concordância com os valores experimentais. O potencial de ionização destas espécies é linearmente dependente com o número de hidroxilas ligadas ao centro metálico.

No capítulo 4, a primeira reação de hidrólise de diferentes íons metálicos foi estudada utilizando a mesma metodologia empregada com sucesso no capítulo 3. A análise dos resultados evidencia que a combinação de metodologias DFT/PCM é adequada para a descrição da hidrólise dos íons Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} . No entanto, observa-se que as reações de hidrólise dos íons Co^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} não foram bem descritas. Os resultados obtidos indicam que parte do sucesso na estimativa das constantes de equilíbrio deve-se ao cancelamento de erros entre o nível de teoria, o conjunto de funções de base e o modelo do solvente empregado. Além disso, as geometrias obtidas em fase gasosa, através de cálculos quânticos, devem representar uma média das estruturas obtidas em fase líquida. Porém, no caso dos íons Zn^{2+} e Al^{3+} , o modelo usado não é capaz de representar esta média, devido, principalmente, à labilidade das moléculas de água ligadas ao centro metálico. Neste caso, métodos capazes de amostrar a superfície de energia potencial, como Dinâmica Molecular e Método Monte Carlo, são necessários para estimar a energia livre de formação das espécies.

As propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de nanoestruturas de argilominerais, especificamente os nanotubos de imogolita, foram investigadas no capítulo 5. Para fazer face a este desafio, foi empregado o método aproximado da DFT, denominado SCC-DFTB. É importante mencionar que as centenas de átomos existentes na célula unitária de um nanotubo argilomineral tornam a abordagem teórica uma tarefa complexa, uma vez que se deve escolher um método computacional capaz de descrever efeitos de longa distância em um tempo computacional razoável. O método SCC-DFTB mostrou bastante eficiente, a um custo computacional bem menor do que seria um cálculo DFT. Neste sentido, vale ressaltar que, embora o método DFT possa ser usado, o número de átomos e o tempo de cálculo tornam-se fatores limitantes.

No capítulo 5, foi realizada uma varredura completa para várias quiralidades e tamanhos de nanotubos de imogolita, investigando as propriedades estruturais, eletrônicas

e mecânicas destes sistemas. Os resultados obtidos sugerem a seletividade de uma quiralidade particular, (12,0), em relação às demais, sendo este comportamento diferente do observado para nanotubos inorgânicos e de carbono. Além disso, a comparação entre dados de difração de raios-X simulados e experimentais e resultados energéticos evidenciam a presença do nanotubo (12,0) nos experimentos, embora não seja possível excluir a presença do nanotubo (10,0). A carga mapeada na superfície dos nanotubos indica a presença de cargas positivas na superfície externa e cargas negativas na superfície interna. Os resultados obtidos neste trabalho auxiliam a compreender as propriedades dos nanotubos de imogolita na perspectiva de possíveis aplicações.

O interesse pelo comportamento dos aluminossilicatos no processo de formação dos nanotubos de imogolita foi a motivação para os estudos realizados no capítulo 6. Os resultados obtidos neste capítulo ainda são iniciais embora importantes para a compreensão das etapas iniciais do processo de formação dos aluminossilicatos. Para o processo de formação de um hidroxialuminossilicato, os resultados obtidos indicam que a reação entre $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ e $\text{Si}(\text{OH})_4$ leva a formação de uma espécie monodentada mononuclear. Além disso, foi possível obter informações que auxiliam no entendimento do processo de deformação da protoimogolita, que pode levar ao fechamento do nanotubo. As análises estruturais realizadas indicam que a inclusão de um grupo ortossilicato no interior do hexágono formado pelos átomos de Al na gibbsita provoca distorções no produto formado. Essas distorções são marcadas pelo encurtamento da distância de ligação O-O em uma face do anel hexagonal, e para equilibrar a tensão estrutural gerada, o sistema inicialmente plano deforma-se espontaneamente e vai se fechando. Estes resultados são importantes, pois mostram que o processo de deformação de uma camada de imogolita inicialmente plana deve ser espontâneo e não deve ser um mínimo local na superfície de energia potencial.

O desenvolvimento dos estudos realizados nos capítulos 5 e 6 tornaram-se exequíveis através da utilização da metodologia teórica DFTB, que se mostrou uma estratégia inovadora e produziu bons resultados. A experiência obtida com esses trabalhos fornece as condições necessárias para que a metodologia utilizada seja aplicada a outros sistemas mais complexos.

As nanoestruturas argilominerais imogolita,¹ haloisita,² caolinita,² crisólita,^{3,4} foram identificadas entre as décadas de 50 e 70 através de análises espectroscópicas. No entanto, recentemente, essas argilominerais voltaram a ser foco de pesquisas e patentes^{5,6} devido ao grande interesse em suas estruturas nanométricas. As nanoestruturas (nanotubos,

nanoespirais) de argilominerais são sistemas altamente versáteis, apresentando potenciais aplicações em: catálise,^{7,8} peneiras moleculares e adsorventes,⁹ suporte inorgânico para catálise,¹⁰⁻¹⁴ liberação controlada de fármacos,¹⁵⁻¹⁷ formação de compósitos,¹⁸ liberação controlada de herbicidas, fungicidas, inseticidas e de agentes anti-corrosão.¹⁹ O crescente interesse pelos nanotubos de argilominerais tem como consequência a necessidade de uma melhor compreensão de suas estruturas e propriedades.

A estabilidade de nanoestruturas argilominerais em meio aquoso é adequada para um possível desenvolvimento de nano-reatores capazes de mimetizar as situações encontradas em sítios catalíticos de enzimas e sistemas biológicos. Além disso, esses materiais parecem ser adequados para a remoção de substâncias orgânicas (petróleo, solventes orgânicos), para suportar catalisadores para *upgrading in situ* de petróleo e para mitigar as consequências de desastres ambientais.

Neste contexto, estender o estudo a outros sistemas argilominerais é uma consequência natural deste trabalho. Os efeitos do solvente na superfície destes nanomateriais são muito importantes na compreensão de sua reatividade e propriedades químicas. A especiação química neste contexto é de suma importância, pois os processos de formação, adsorção e modificação das nanoestruturas argilominerais dependem do solvente água e das condições do meio (pH, concentração, força iônica, entre outros). A compreensão destes intrincados processos envolve a aplicação combinada entre diferentes técnicas experimentais com o estado da arte na área de química teórica. A presente tese traz contribuições para esta nova fronteira de investigação na área de química, ressaltando a importância da interface sólido/líquido e da especiação química, além de ampliar as aplicações da química teórica e modelagem molecular.

7.1 – Referências Bibliográficas

- (1) Cradwick, P. D.; Wada, K.; Russell, J. D.; Yoshinaga, N.; Masson, C. R.; Farmer, V. C. *Nature (London), Phys. Sci.* **1972**, *240*, 187-&.
- (2) Bates, T. F.; Hildebrand, F. A.; Swineford, A. *Am. Mineral.* **1950**, *35*, 463-484.
- (3) Whittaker, E. J. W. *Acta Crystallographica* **1956**, *9*, 855-862.
- (4) Bates, T. F.; Sand, L. B.; Mink, J. F. *Science* **1950**, *111*, 512-513.
- (5) Price, R.; Gaber, B.; 5651976: US Patent.
- (6) Redlinger, M.; Corkery, R.; 0202061: US Patent, 2007.
- (7) Farmer, V. C.; Adams, M. J.; Fraser, A. R.; Palmieri, F. *Clay Miner.* **1983**, *18*, 459-472.

- (8) Imamura, S.; Kokubu, T.; Yamashita, T.; Okamoto, Y.; Kajiwara, K.; Kanai, H. *J. Catal.* **1996**, *160*, 137-139.
- (9) Ackerman, W. C.; Smith, D. M.; Huling, J. C.; Kim, Y. W.; Bailey, J. K.; Brinker, C. J. *Langmuir* **1993**, *9*, 1051-1057.
- (10) Halma, M.; Bail, A.; Wypych, F.; Nakagaki, S. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2006**, *243*, 44-51.
- (11) Machado, G. S.; Castro, K.; Wypych, F.; Nakagaki, S. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2008**, *283*, 99-107.
- (12) Nakagaki, S.; Castro, K.; Machado, G. S.; Halma, M.; Drechsel, S. M.; Wypych, F. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1672-1678.
- (13) Nakagaki, S.; Machado, G. S.; Halma, M.; Marangon, A. A. D.; Castro, K.; Mattoso, N.; Wypych, F. *J. Catal.* **2006**, *242*, 110-117.
- (14) Nakagaki, S.; Wypych, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *315*, 142-157.
- (15) Aguzzi, C.; Cerezo, P.; Viseras, C.; Caramella, C. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *36*, 22-36.
- (16) Levis, S. R.; Deasy, P. B. *Int. J. Pharm.* **2002**, *243*, 125-134.
- (17) Levis, S. R.; Deasy, P. B. *Int. J. Pharm.* **2003**, *253*, 145-157.
- (18) Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Polymer Journal* **2007**, *39*, 1-15.
- (19) Lvov, Y. M.; Shchukin, D. G.; Mohwald, H.; Price, R. R. *Acs Nano* **2008**, *2*, 814-820.

Anexo I

Nomenclatura e estrutura dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são definidos como uma folha, ou várias folhas, de grafeno enroladas formando um cilindro. Quanto ao número de camadas, os nanotubos podem ser classificados em: (i) nanotubos multicamadas (*multi-wall carbon nanotubes*); (ii) e nanotubos de camada simples (*single-wall carbon nanotubes*). As propriedades dos nanotubos dependem de como a camada de grafeno é enrolada, sendo formados dois tipos de nanotubos: (i) os aquirais que podem ser *armchair* e *zigzag*, (ii) e os nanotubos quirais.¹⁻³

A estrutura de qualquer nanotubo de carbono é expressa em termos do vetor quiral, \vec{C}_h , que conecta dois sítios cristalográficos na folha do grafeno, e cobre toda a circunferência do nanotubo (Figura AI.1).²

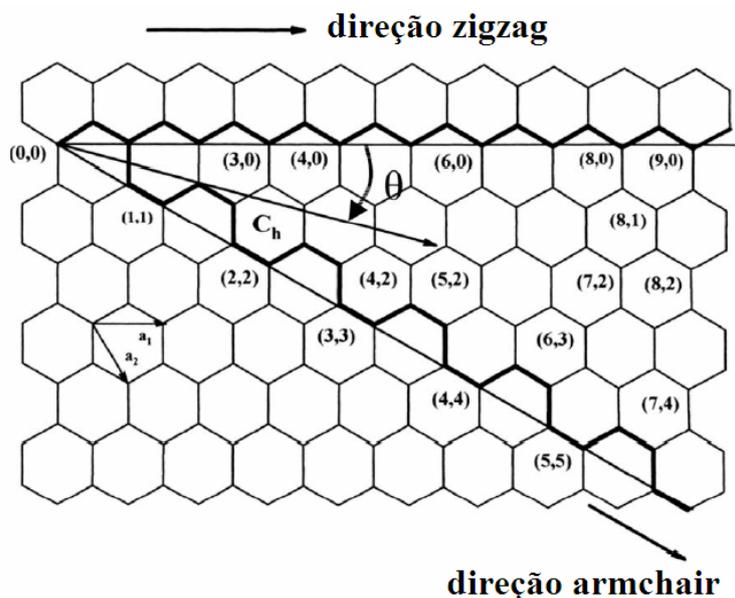


Figura AI.1 – Folha de grafeno com indicação do vetor quiral e ângulo quiral. Figura adaptada de Rao et al.³

O vetor quiral pode ser escrito em função dos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do grafeno na forma $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Os nanotubos *zigzag* e *armchair*, respectivamente, correspondem aos ângulos quirais $\theta = 0$ e 30° e os nanotubos quirais correspondem a

$0 < \theta < 30^\circ$. Ambos os nanotubos *zigzag* e *armchair* têm um plano especular e por isso são considerados como aquirais.^A

Os valores de n e m são números inteiros arbitrários que vão caracterizar a estrutura do nanotubo. A forma (n,m) é utilizada na literatura para descrever o vetor aquiral e com isso caracterizar a estrutura do nanotubo (Figura AI.2). Os NTs *zigzag* tem a forma $(n,0)$, os NTs *armchair* tem a forma (n,n) e os NTs quirais (n,m) , sendo neste último caso $n \neq m$.

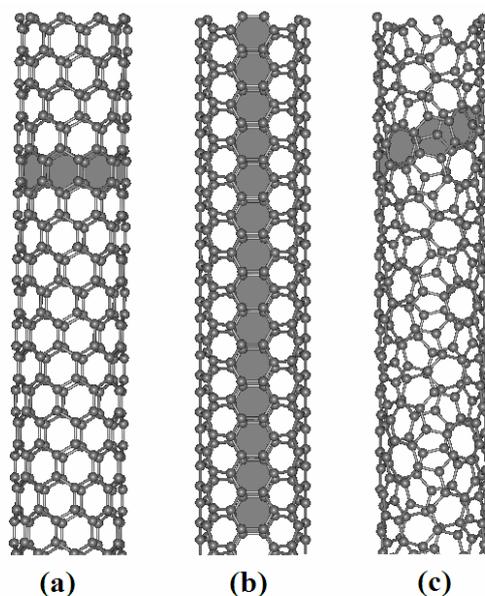


Figura AI.2 – Modelos esquemáticos para os nanotubos de carbono de camada simples (a) $(9,0)$ *zigzag*; (b) $(5,5)$ *armchair*; (c) $(7,3)$ quiral.

Finalmente, vale a pena ressaltar que, uma vez que os NTs de imogolita são compostos por hexágonos de alumínio ordenados da mesma forma que a folha de grafeno, podemos usar a mesma nomenclatura e regras impostas aos nanotubos de carbono.

Referências Bibliográficas

- (1) Barros, E. B. *PhD Thesis: Propriedades das Espumas Grafíticas e dos Nanotubos de Carbono*, Universidade Federal do Ceará, 2006.
- (2) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P., (Eds.); Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2001; Vol. 80.
- (3) *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*; Rao, C. N. R.; Müller, A. K., (Eds.); Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2004; Vol. 1.

^A Quiralidade (do grego “chier” = mão) é a propriedade exibida por uma estrutura molecular de não ser sobreponível à sua imagem no espelho.

Anexo II

Derivação da Equação 5.2 (Capítulo 5)^A

A energia total de um tubo, E , pode ser subdividida na energia total da parte interna, $E(1)$, e externa, $E(2)$ (equações A1-A3). Na Figura A1 é apresentado o esquema da circunferência de um tubo, com indicação das partes interna e externa.

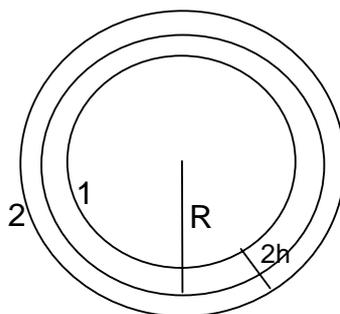


Figura A1 – Esquema de um tubo com superfícies interna (1) e externa (2). R é o raio e $2h$ a espessura do tubo.

$$E = E(1) + E(2) \quad (\text{A.1})$$

$$E(1) = E^{def}(1) + E^{surf}(1) \quad (\text{A.2})$$

$$E(2) = E^{def}(2) + E^{surf}(2) \quad (\text{A.3})$$

onde E^{def} é a energia de deformação e E^{surf} é a energia da superfície, que são definidas como:

$$E^{def}(1) = \frac{a_1}{R} + \varepsilon_1 R \quad (\text{A.4})$$

$$E^{def}(2) = \frac{a_2}{R} + \varepsilon_2 R \quad (\text{A.5})$$

$$E^1_{surf} = \sigma_1(R - h) \quad (\text{A.6})$$

$$E^2_{surf} = \sigma_2(R + h) \quad (\text{A.7})$$

em que R é o raio do tubo, $2h$ é a espessura, σ_1, σ_2 são as energias específicas da superfície e $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ são as energias específicas das partes interna (1) e externa (2) da camada. A partir das equações A2-A7, a energia total, equação A.1, pode ser reescrita como:

$$E = \frac{a_1}{R} + \varepsilon_1 R + \frac{a_2}{R} + \varepsilon_2 R + \sigma_1(R - h) + \sigma_2(R + h) \quad (\text{A.8})$$

$$E = \frac{a_1 + a_2}{R} + R(\varepsilon_2 + \varepsilon_1) + R(\sigma_2 + \sigma_1) + h(\sigma_2 - \sigma_1) \quad (\text{A.9})$$

A energia por átomo de um tubo, $\frac{E}{N}$, que é utilizado no trabalho apresentado no capítulo 5, é proporcional a energia dividida pelo raio:

^A Dados publicados como “Supporting Information” *ACS Nano*, 2007, 1 (4), pp 362–368.

$$\frac{E}{N} \sim \frac{E}{R} = \frac{a_1 + a_2}{R^2} + \frac{h(\sigma_2 - \sigma_1)}{R} + (\varepsilon_2 + \varepsilon_1) + (\sigma_2 + \sigma_1), \quad (\text{A.10})$$

sendo que a soma de $(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)$ e $(\sigma_2 + \sigma_1)$ é igual a energia “hipotética” de uma monocamada plana:

$$\left(\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{E}{N} = (\sigma_2 + \sigma_1) + (\varepsilon_2 + \varepsilon_1) \right) \quad (\text{A.11})$$

A energia de deformação por átomo, E_{str} , é definida na equação A.12:

$$E_{str} = \frac{A}{R^2} + \frac{B}{R} \sim \frac{Yh^3}{R^2} + \frac{(\sigma_2 - \sigma_1).h}{R} \quad (\text{A.12})$$

Anexo III

Trabalhos Publicados

Artigos completos publicados em periódicos:

1. ABREU, Heitor Avelino de, GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio A
DFT/PCM Investigation of the Mn(II) Chemical Speciation in Aqueous Solution. *International Journal of Quantum Chemistry.* , v.108, p.2467 - 2475, 2008.
2. GUIMARÃES, Luciana, ENYASHIN, A. N., FRENZEL, J., HEINE, T., DUARTE, Hélio A, SEIFERT, G.
Imogolite Nanotubes: Stability, Electronic and Mechanical Properties. *ACS Nano.* , v.1, p.362 - 368, 2007.
3. GUIMARÃES, Luciana, de ABREU, Heitor A, DUARTE, Hélio A
Fe(II) hydrolysis in aqueous solution: A DFT study. *Chemical Physics.* , v.333, p.10 - 17, 2007.
4. de Noronha, Antonio Luiz Oliveira, GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio A
Structural and thermodynamic analysis of the first mononuclear aqueous aluminum citrate complex using DFT calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation.* , v.3, p.930 - 937, 2007.
5. de ABREU, Heitor A, GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio A
DFT study of iron(III) hydrolysis in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry. A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment, & General Theory.* , v.110, p.7713 - 7718, 2006.

Trabalhos apresentados em congressos:

1. GUIMARÃES, Luciana ; Andrey N. Enyashin ; DUARTE, H. A. In: Structural properties of aluminosilicate nanotubes. In: VII Encontro Nacional da SBPMat, 2008, Guarujá - SP.
2. GUIMARÃES, Luciana ; Andrey N. Enyashin ; DUARTE, H. A. In: Aluminosilicate nanotubes. In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu, PR.
3. de ABREU, Heitor A, SILVA, G. G., GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio A
Especiação química do Mn(III) em Meio aquoso: Uma abordagem DFT In: 31 Reunião Anual da SBQ, 2008, Águas de Lindoia.
4. GUIMARÃES, Luciana, de Noronha, Antonio Luiz Oliveira, DUARTE, Hélio A, CUNHA, I. S.
Investigação da interação do íon VO₂⁺ com o ligante oxalato In: 31 Reunião Anual da SBQ, 2008, Águas de Lindoia.
5. GUIMARÃES, Luciana, ENYASHIN, A. N., HEINE, T., SEIFERT, G., DUARTE, Hélio A
Aluminosilicate Nanotubes: imogolite In: XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007, Poços de Caldas.
6. GUIMARÃES, Luciana, RAPACIOLI, M., ENYASHIN, A. N., HEINE, T., SEIFERT, G., DUARTE, Hélio A
Structural properties of Aluminosilicate layers In: XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007, Poços de Caldas.
7. DUARTE, Hélio A, GUIMARÃES, Luciana, ENYASHIN, A. N., HEINE, T., SEIFERT, G.
Imogolite Nanotubes In: 8th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2007, Ouro Preto.

8. de ABREU, Heitor A, GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio A
Cálculos DFT do Primeiro Processo de Desprotonação de Alguns Metais de Transição In: XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG, 2006, São João del Rei.
9. ABREU, Heitor Avelino de, GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio A
Chemical Speciation of Mn(II) in Aqueous Solution from DFT calculations. In: XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2006, Fortaleza.
10. ABREU, Heitor Avelino de, GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio A
DFT Calculations of the First deprotonation Process of Some Transition Metals In: XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2006, Fortaleza.
11. De Oliveira, L.R.R., GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio A
Investigação teórica dos complexos metálicos formados entre ácido acetidroxâmico e os íons Zn^{2+} e Cu^{2+} In: XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG, 2006, São João del Rei.
12. GUIMARÃES, Luciana, ABREU, Heitor Avelino de, DUARTE, Hélio Anderson
Chemical speciation of Fe(II) and Fe(III) in aqueous solution: A DFT study In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005, São Pedro-SP.
13. ABREU, Heitor Avelino de, GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio Anderson
Chemical speciation of Mn(II) in aqueous solution: A DFT study In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005, São Pedro-SP.
14. GUIMARÃES, Luciana, ABREU, Heitor Avelino de, DUARTE, Hélio Anderson
Especiação Química dos íons Fe(III) e Fe(II) em solução aquosa utilizando cálculos DFT In: XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-MG, 2005, Ouro Preto.
15. ABREU, Heitor Avelino de, GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio Anderson
Estudo teórico do sistema $[Fe(OH)_x(H_2O)_{6-x}]^{3-x}$ ($x=0-4$) em solução aquosa In: 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.
16. NORONHA, Antonio Luiz Oliveria de, GUIMARÃES, Luciana, DUARTE, Hélio Anderson
Interação do Al^{3+} /Ácido Cítrico em Meio aquoso: um estudo DFT In: 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

Anexo IV

Biografia

Luciana Guimarães, filha de Claudionor Guimarães e Eunice Maria Guimarães, nasceu em Divinópolis, Minas Gerais, em 13 de dezembro de 1980.

Concluiu o ensino médio em 1998, no Instituto Nossa Senhora do Sagrado Coração, em Divinópolis, Minas Gerais.

Em 1999 ingressou no curso de graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Participou de programas de iniciação científica do CNPq, sob orientação do professor Carlos Alberto Montanari, e da FAPEMIG, sob orientação do professor Hélio Anderson Duarte. Graduou-se como Licenciada em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais em 2003.

Ainda em 2003 ingressou no mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas, como bolsista da CAPES, sob a orientação do professor Hélio Anderson Duarte, obtendo o grau de mestre em Química em 2005, na área de Físico-Química.

Em março de 2005 iniciou o doutorado também no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, com bolsa da FAPEMIG, sob a orientação do professor Hélio Anderson Duarte. De outubro de 2006 a setembro de 2007, realizou estágio de doutorado sanduíche na Technische Universität Dresden, na Alemanha, como bolsista da CAPES, sob orientação do professor Gotthard Seifert. De volta ao Brasil, defendeu sua tese de doutorado em fevereiro de 2009, para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.