

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Anna Carolina de Azevedo Barbosa**

**Cálculos de estrutura e propriedades de novos materiais formados por gibbsita e lítio.**

**Juiz de Fora**  
**2019**

**Anna Carolina de Azevedo Barbosa**

**Cálculos de estrutura e propriedades de novos materiais formados por gibbsita e lítio.**

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

Orientador: Alexandre Amaral Leitão.

Juiz de Fora  
**2019**

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

de Azevedo Barbosa, Anna Carolina .

Cálculos de estrutura e propriedades de novos materiais formados por gibbsita e lítio. / Anna Carolina de Azevedo Barbosa. - 2019.

102 f.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós Graduação em Química, 2019.

1. Materiais Lamelares. 2. HDL. 3. Gibbsita. 4. Lítio. I. Amaral Leitão, Alexandre, orient. II. Título.

**Anna Carolina de Azevedo Barbosa**

**Cálculos de estrutura e propriedades de novos materiais formados por gibbsita e lítio**

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

Aprovada em 13 de setembro de 2019

**BANCA EXAMINADORA**

---

Drº. Alexandre Amaral Leitão – Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Drº. Hélio Ferreira dos Santos  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Drº. Jairo Tronto  
Universidade Federal de Viçosa campus Paranaíba

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria Cristina.

## AGRADECIMENTOS

Todo final é pai de um novo começo.

O fim, mesmo sendo o desfecho para tudo aquilo que se quer, é apenas um pedacinho pequeno de toda a história. A estrada em si sempre deve ser mais importante e divertida do que a chegada. Pode ser inclusive, que no meio do caminho a gente repense a trajetória, inverta prioridades e descubra que estava indo na direção errada. A gente acaba se dando conta de que lugares antes passageiros, se tornam verdadeiras moradas deixando aquele gostinho de “é exatamente aqui onde eu quero e devo estar”.

Hoje eu concluo mais uma etapa e gostaria de agradecer a todos que fizeram parte dessa trajetória. Agradeço primeiramente ao Prof. Dr<sup>o</sup> Alexandre Amaral Leitão, por ter me aberto as portas do GFQSI anos atrás e me recebido de volta depois de anos. Para mim é uma imensa honra e orgulho tê-lo tido como orientador por mais esse período (desde a graduação). Não me esqueço dos seus eternos ensinamentos, seus preciosos conselhos, sua inestimável confiança e por sempre ter apostado no meu sucesso.

À Dr<sup>a</sup> Carla G. Fonseca, por toda amizade e companheirismo. Pelas enriquecedoras discussões científicas nos locais mais inusitados como: corredores, RU, whatsapp e em dias como finais de semana. Muito obrigada por toda disponibilidade e paciência.

Agradeço a todos os colegas do GFQSI, Larissa, Pedro, Inna, Juliana, Camila, Florence, Viviane, Giulia, Bruna, Carla e Sérgio pelas contribuições científicas, amizade e risadas. Vocês tornaram o ambiente da pós-graduação muito mais divertido.

À Universidade Federal de Juiz de Fora, pela formação científica e estrutura física, o que permitiu que todo trabalho fosse desenvolvido. Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Mestrado. Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Química, aos técnicos e demais profissionais do Instituto de Ciências Exatas – ICE / UFJF. Ao CENAPAD-SP pelas máquinas utilizadas.

À minha mãe, Maria Cristina, que sempre foi e sempre será o meu maior porto seguro. Minha fonte eterna de força e coragem, agradeço pelo amor, paciência, educação, sinceridade e carinho. Nunca teria chegado a lugar algum se não tivesse o seu apoio. Às minhas irmãs, Christina e Stella.

Aos amigos Paula, Narjara, Priscila, Didi, Gi e Rapha por me apoiarem, me entenderem, aguentarem minhas ligações em horários impróprios, o meu mau humor, as minhas reclamações e por torcerem e acreditarem em mim quando eu mesma duvidava da minha capacidade. Obrigada por sempre terem um chopp gelado, um café, um balcão de bar, Skype online, os braços e corações abertos para mim. Vocês sem dúvida alguma são os melhores.

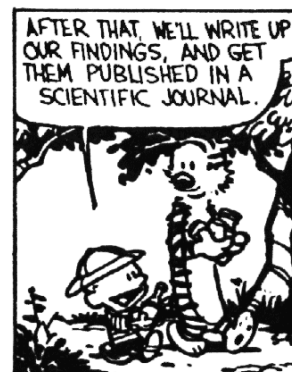
Àquele que estendeu a mão em uma noite de chuva e forneceu todo o suporte para que esse mestrado acontecesse. Obrigada, Douglas Cunha, pela sua paciência infinita em lidar com as minhas inseguranças, por não me permitir desistir nunca, por acreditar em mim, no meu potencial e ser meu maior incentivador. Obrigada por me mostrar o que nós somos: família. Sem a sua ajuda intelectual (Fortran90) e emocional essa dissertação não teria ocorrido. Muito obrigada!

Mais um ciclo foi concluído e muitos outros estão por vir, porque sempre há algo novo por fazer, algo diferente, algo por viver... Porque todo final é pai de um novo começo.

## CALVIN AND HOBBS



LET'S GLUE THEM TOGETHER SO WE CAN SEE HOW THEY FIT. THEN YOU CAN DRAW A RECONSTRUCTION OF THE ACTUAL MOLECULE.



(WATTERSON, BILL, 1987)



## RESUMO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) têm atraído considerável interesse devido às suas potenciais aplicações como adsorventes seletivos, veículos para fármacos e biomoléculas, precursores para cerâmicas e materiais nanocompósitos. Um importante aspecto na síntese desses compostos é a natureza dos cátions. Uma vez que a preparação de um novo composto é baseada na substituição isomórfica de um metal em um estado de oxidação por um outro em um estado diferente (ou o mesmo), a diferença entre os raios não pode ser muito grande. A literatura reporta uma família de HDL estruturalmente relacionada a gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Trata-se de uma hidrargilita formada por lamelas de hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) com íons alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) ocupando dois terços dos sítios octaédricos da estrutura. A alternância entre sítio ocupado e vacância gera uma pequena deformação no octaedro. Como resultado, a vacância é ligeiramente maior se comparada ao sítio ocupado. As vacâncias da lamela da gibbsita tem o diâmetro aproximado ao de cátions pequenos como o  $\text{Li}^+$ , permitindo a sua intercalação sem acarretar grandes deformações, visto que o raio do  $\text{Li}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  são próximos. Neste caso, a carga positiva gerada é contrabalanceada pela presença de ânions e moléculas de água no espaço interlamelar. Trata-se do único exemplar de HDL formada por cátions  $1+$  e  $3+$ . A estrutura desses materiais, baseada no empilhamento lamelar com espécies aniônicas aprisionadas por atração eletrostática entre as mesmas, permite a difusão desses ânions. O entendimento de como diferentes espécies afetam a estrutura do material tem grande relevância no planejamento teórico para aplicações tecnológicas, dado que o comportamento de intercalação tem importância em vários processos. O presente trabalho discute a modificação estrutural derivada da troca iônica no HDL Li-Al-Cl, formado pelo tratamento da gibbsita com o cloreto de lítio ( $\text{LiCl}$ ) em meio aquoso por meio de cálculos *ab initio*. O íon Cl no hidróxido duplo lamelar precursor foi trocado pelos ânions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Os espectros de DRX, RMN e IV foram avaliados bem como a diferença de densidade de carga e a projeção de densidade de estados. A energia livre de Gibbs e a entalpia para a reação de formação do HDL  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  também foi calculada.

Palavras-chave: HDL, Hidróxido duplo lamelar, gibbsita, lítio, DRX, IR, RMN, cálculos *ab initio*.

## ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDHs) have attracted considerable interest due to their potential applications as selective adsorbents, hosts for drugs and biomolecules, precursors for ceramics and nanocomposite materials. An important aspect in the LDH synthesis is the nature of the cations. Since the preparation of a new compound is based on the isomorphic substitution of a metal in an oxidation state by another in a different (or in the same) oxidation state, the difference between the radius can not be very large. It is known from the literature that a family of LDH is structurally related to the gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). It is a hydrargilite formed by a hydroxyl layer ( $\text{OH}^-$ ) with aluminum ions ( $\text{Al}^{3+}$ ) occupying two-thirds of the octahedral sites. The alternance between occupied site and vacancy creates a small deformation of the octahedron. As a result, the vacancy is slightly wider compared to the occupied site. The vacancies of the gibbsite layer have the diameter comparable to small cations such as  $\text{Li}^{1+}$ , without large deformations, once the atomic radius of  $\text{Li}^{1+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  are close. In this case, the generated charge is counterbalanced by anions and water molecules in the interlayer space. This is the only example of LDH formed by 1+ and 3+ cations. The stacking structure of these materials based on electrostatic interaction between the layers allows the interlayer anion diffusion. The understanding of the influence of different interlayer anions in the LDH structure have great importance to help on theoretical planning for technological applications, since the intercalation behavior is important in many processes. The present work discusses the structural modifications derived from anion exchange on Li-Al-Cl formed by the treatment of the gibbsite with lithium chloride ( $\text{LiCl}$ ) in solution, by *ab initio* calculations. The  $\text{Cl}^-$  ion in the LDH precursor was exchanged for a series of anions,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The XRD, NMR and IR spectra were evaluated, also the charge density difference and projections density state were evaluated. The Gibbs energy and the enthalpy for the formation reactions of the  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  were also calculated.

Keywords: LDH, layered double hydroxides, gibbsite, lithium, XRD, IR, NMR *ab initio* calculation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Porcentagem das principais Reservas de Minérios.....	19
Figura 1.2 – Número de publicações por ano.....	20
Figura 1.3 – Estrutura da Gibbsite.....	23
Figura 1.4 – Reação de intercalação.....	24
Figura 1.5 – Representação esquemática da estrutura dos HDL.....	26
Figura 1.6 – Estrutura do HDL de Lítio e Alumínio.....	28
Figura 5.1 – Difratoograma da estrutura da gibbsite (Al(OH) <sub>3</sub> ). (a) Simulado e (b) Experimental.....	55
Figura 5.2 – Intercalação do LiCl.....	56
Figura 5.3 – Estrutura do HDL Li-Al-Cl.....	58
Figura 5.4 – Estrutura do HDL Li-Al-CO <sub>3</sub> .....	61
Figura 5.5 – Difratoograma da estrutura do HDL Li-Al-Cl. (a) Experimental e (b) Simulado.....	62
Figura 5.6 – Difratoogramas simulados dos HDL Li-Al-A. Onde A são os ânions monovalentes.....	63
Figura 5.7 – Difratoogramas simulados dos HDL Li-Al-A. Onde A são os ânions divalentes.....	64
Figura 5.8 – Espectros de absorção na região do infravermelho simulados para as estruturas Li-Al-A. Onde A = F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> e I <sup>-</sup> .....	66
Figura 5.9 – Espectros de absorção na região do infravermelho simulados para as estruturas Li-Al-A. Onde A = SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> e CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> .....	68
Figura 5.10 – Modos normais de vibração dos íons (a) v <sub>1</sub> (b) v <sub>2</sub> (c) v <sub>3</sub> e (d) v <sub>4</sub> .....	69
Figura 5.11 – Espectro de RMN de <sup>6</sup> Li simulado para a estrutura Li-Al-Cl.....	70
Figura 5.12 – Espectros de RMN de <sup>7</sup> Li simulado para a estrutura Li-Al-A.....	71
Figura 5.13 – Espectros de RMN de <sup>27</sup> Al simulado para a estrutura Li-Al-A.....	73
Figura 5.14 – Espectro de RMN de <sup>27</sup> Al simulado para a estrutura Li-Al-CO <sub>3</sub> .....	76
Figura 5.15 – Espectro de RMN de <sup>27</sup> Al simulado para a estrutura Li-Al-SO <sub>4</sub> .....	77
Figura 5.16 – Espectro de RMN de <sup>27</sup> Al simulado para a estrutura Li-Al-OH.....	77
Figura 5.17 – Espectro de RMN de <sup>27</sup> Al simulado para a estrutura Al(OH) <sub>3</sub> .....	78
Figura 5.18 – Diferença de densidade de carga das estruturas (a) Li-Al-I e (b) Li-Al-Br.....	80
Figura 5.19 – Diferença de densidade de carga das estruturas (a) Li-Al-SO <sub>4</sub> , (b) Li-Al-NO <sub>3</sub> e (c) Li-Al-Cl.....	81

Figura 5.20 – Diferença de densidade de carga das estruturas (a) Li-Al-CO <sub>3</sub> , (b) Li-Al-OH e (c) Li-Al-F.....	81
Figura 5.21 – Projeção de Densidade de Estados para as estruturas Li-Al-A.....	84
Figura 5.22 – Sítios disponíveis para a intercalação da molécula de H <sub>2</sub> O na estrutura do Li-Al-Cl.....	86
Figura 5.23 – Estrutura do Li-Al-Cl com uma água de hidratação por cloreto nos planos xy e xz. As linhas pontilhadas destacam o sítio vago no espaço interlamelar.....	87
Figura 5.24 – Estrutura do Li-Al-Cl com uma água de hidratação por cloreto e a molécula de H <sub>2</sub> O em configuração perpendicular ao plano xy.....	88
Figura 5.25 – Estrutura do Li-Al-Cl com duas águas de hidratação por cloreto no plano xz...89	89
Figura 5.26 – Espectros de absorção na região do infravermelho simulados para a estrutura do Li-Al-Cl com duas moléculas de água no espaço interlamelar.....	90
Figura 5.27 – Espectro de RMN de (a) <sup>27</sup> Al para a estrutura do Li-Al-Cl hidratada.....	91
Figura 5.27 – Espectro de RMN de (b) <sup>7</sup> Li para a estrutura do Li-Al-Cl hidratada.....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede da gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ .....	54
Tabela 5.2 – Parâmetros de rede do HDL Li-Al-Cl.....	57
Tabela 5.3 – Distância de ligação e ângulos mais importantes do HDL Li-Al-Cl.....	59
Tabela 5.4 – Parâmetros de rede do HDL Li-Al-A.....	60
Tabela 5.5 – Números de onda dos principais modos de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as estruturas Li-Al-A, onde $A = \text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ e $\text{I}^-$ .....	65
Tabela 5.6 – Números de onda dos principais modos de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as estruturas Li-Al-A, onde $A = \text{SO}_4^{-2}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{OH}^-$ e $\text{CO}_3^{-2}$ .....	67
Tabela 5.7 – Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) das estruturas Li-Al-A, onde A são os ânions monovalentes.....	71
Tabela 5.8 – Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) das estruturas Li-Al-A, onde A são os ânions divalentes.....	72
Tabela 5.9 – Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) das estruturas Li-Al-A, onde A são os halogenetos.....	74
Tabela 5.10 – Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) das estruturas Li-Al-A, onde $A = \text{SO}_4^{-2}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{OH}^-$ e $\text{CO}_3^{-2}$ .....	75
Tabela 5.11 – Deslocamentos químicos (ppm) dos diferentes tipos de oxigênio e tipo de ligação de hidrogênio das estruturas $\text{Al}(\text{OH})_3$ e Li-Al-OH.....	79
Tabela 5.12 – Valores de <i>gap</i> (eV) para as estruturas Li-Al-A.....	82
Tabela 5.13 – Parâmetros de rede da estrutura Li-Al-Cl com uma água de hidratação por cloreto.....	86
Tabela 5.14 – Parâmetros de rede da estrutura Li-Al-Cl com duas águas de hidratação por cloreto.....	89
Tabela 5.15 – Números de onda dos principais modos de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) simulados e experimentais para a estrutura Li-Al-Cl com duas águas de hidratação.....	90
Tabela 5.16 – Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) para a estrutura Li-Al-Cl com duas águas de hidratação.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
CEPAL	Comissão Econômica para a América Latina e Caribe
UNASUL	União das Nações Sul-Americanas
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
UV	Radiação ultravioleta
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
PBE	Perdew- Burke – Ezerhorf
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMNES	Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido
PAW	Projector Augmented Waves
GIPAW	Gauge Included Projector Augmented Waves
pDOS	Projected Density of States
PWSCF	Plane-waves self consistent field
GPL	General Public License
SST	Solid State Toolkit

## LISTA DE SÍMBOLOS

**LiCl** – Cloreto de Lítio

**Al(OH)<sub>3</sub>** – Gibbsita

**A** – Sítio octaédrico

**B** – Sítio octaédrico

**Å** – Angstrom

***a*** – Parâmetro de rede

***b*** – Parâmetro de rede

***c*** – Parâmetro de rede

**Na** – Sódio

**Ca** – Cálcio

**Mg** – Magnésio

**K** – Potássio

**Rb** – Rubídio

**A<sup>m-</sup>** - Ânion com carga *-m*

**M<sup>2+</sup>** - Cátion divalente

**M<sup>3+</sup>** - Cátion trivalente

***x*** – Fração molar

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1 ECONOMIA E SUSTENTABILIDADE.....	18
1.2 EXTRAÇÃO DO LÍTIO.....	20
1.3 GIBBSITA.....	22
1.4 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	26
<b>1.4.1 HDL de Lítio/Alumínio.....</b>	<b>28</b>
<b>1.4.2 Aplicações do HDL de Lítio/Alumínio.....</b>	<b>30</b>
2 OBJETIVOS.....	31
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>32</b>
3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	32
3.2 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	37
3.3 SISTEMAS PERIÓDICOS.....	38
3.4 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA.....	40
3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	41
3.6 CÁLCULOS DE PÓS-PROCESSAMENTO.....	41
<b>3.6.1 Análise Termodinâmica.....</b>	<b>41</b>
<b>3.6.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....</b>	<b>44</b>
<b>3.6.3 Diferença de densidade de carga.....</b>	<b>49</b>
<b>3.6.4 Densidade de Estados Projetada.....</b>	<b>49</b>
<b>4 SUMÁRIO DA METODOLOGIA ADOTADA.....</b>	<b>51</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
5.1 AVALIAÇÃO ESTRUTURAL.....	58
<b>5.1.1 Difração de raios X.....</b>	<b>64</b>
<b>5.1.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....</b>	<b>68</b>
<b>5.1.3 Ressonância Magnética nuclear de estado sólido.....</b>	<b>73</b>
<b>5.1.3.1 RMN <sup>6</sup>Li e <sup>7</sup>Li.....</b>	<b>73</b>
<b>5.1.3.2 RMN <sup>27</sup>Al.....</b>	<b>76</b>
5.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA.....	83
<b>5.2.1 Diferença de Densidade Eletrônica.....</b>	<b>83</b>
<b>5.2.2 Projeção de Densidade de Estados.....</b>	<b>86</b>
5.3 ESTUDO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO.....	90
5.4 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA.....	98
<b>5.4.1 Energia de Formação.....</b>	<b>98</b>



<b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>100</b>
---	------------

## 1 INTRODUÇÃO

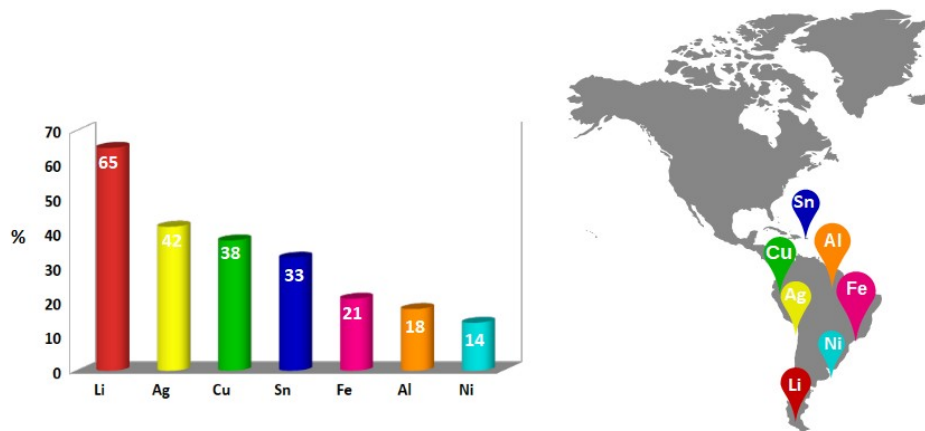
### 1.1 ECONOMIA E SUSTENTABILIDADE.

Em 26 de abril De 2019, ocorreu na cidade de Pequim-China, o Fórum de Cooperação Internacional das Nações Unidas, no qual o secretário-chefe Antônio Guterres, pediu que a comunidade internacional se una para mobilizar recursos para a implementação dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS). Além disso, o secretário lembrou que os países precisam encontrar uma maneira de fazer uma transição da “economia cinza insustentável e movida a combustíveis fósseis para um futuro de energia limpa, verde e de baixa emissão de carbono.” (ONU, 2019).

O primeiro *Gigaton Coalition*, coalizão formada pela ONU meio ambiente e o governo da Noruega, divulgou em 31 de outubro de 2017 o relatório: “Energia renovável e eficiente nos países em desenvolvimento – contribuições para reduzir as emissões globais.” O documento diz, que a promoção de projetos de energia renovável e eficiente em países em desenvolvimento permite o preenchimento de lacunas abertas do Acordo de Paris concomitante ao desenvolvimento econômico dessas nações.

O relatório concluiu que projetos eficientes de energia renovável criam benefícios que vão além das mudanças climáticas. As melhorias ambientais têm por consequência o aumento na saúde populacional, criação de novos postos de trabalho e a diminuição das desigualdades sociais, como, por exemplo, a igualdade de gênero. Tais prerrogativas são bases do ODS e ratificam a energia renovável e eficiência energética como um investimento não apenas para evitar catástrofes oriundas das mudanças climáticas (ONU, 2017). No ano de 2013 a CEPAL (Comissão Econômica para a América Latina e Caribe) emitiu o relatório: “Recursos Naturais na União das Nações Sul-americanas (UNASUL) - Situação e tendências para uma agenda de desenvolvimento regional”. Este documento analisa a soberania das políticas das nações sobre a propriedade e apropriação dos seus recursos naturais, bem como os dividendos obtidos perante sua exploração. A América Latina e o Caribe possuem 65% das reservas mundiais de lítio, 42% de prata, 38% de cobre, 33% de estanho, 21% de ferro, 18% de bauxita e 14% de níquel, conforme pode ser observado no gráfico da figura 1.1. Nessa região também encontra-se 30% dos recursos hídricos renováveis do mundo (ONU, 2013). A riqueza natural porém, não é sinônimo de proteção e utilização eficiente dos recursos do meio ambiente.

Figura 1.1 – Porcentagem das principais reservas de minérios.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Contudo, mesmo com todo o potencial de recursos existentes nessa área, o baixo investimento em infraestrutura de exploração e atrasos em inovação, ciência e tecnologia não permitem que esses números sejam traduzidos em desenvolvimento econômico. É necessário expandir as cadeias produtivas que podem aumentar o valor desses minérios, uma vez que, as commodities provenientes da exploração desses recursos são de suma importância para o desenvolvimento das economias latino-americanas e caribenhas.

O relatório apresentado convoca os governos a incentivarem o investimento estrangeiro de qualidade, de forma com que ele se transforme em fonte geradora de disseminação tecnológica, emprego, e permita um crescimento econômico, inclusivo e sustentável.

Argentina, Brasil, Chile e Peru destinam 62% de todo o investimento em exploração no processo de mineração, de acordo com a CEPAL. Se o México for levado em consideração esse total sobe para 84% (ONU, 2013). Esse tipo de desenvolvimento não é sustentável. As atividades de mineração favorecem uma perda de patrimônio natural e arriscam a sustentabilidade ambiental da região.

A atividade mineradora teve seu início nos primórdios de algumas civilizações, tendo seu auge depois da revolução industrial devido principalmente ao aumento da população mundial. Os impactos da mineração geralmente são muito grandes. Nos últimos anos, a mídia internacional divulgou dois grandes crimes ambientais oriundos dessa atividade na América

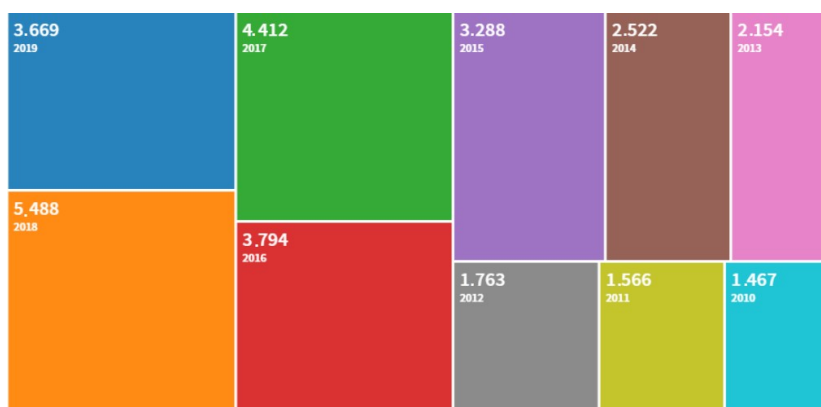
Latina: Mariana (2015) e Brumadinho (2019). No caso mais recente e o maior deles, 13 milhões de metros cúbicos de lama tóxica da barragem da mina do córrego do feijão se romperam contaminando a água do rio Paraopeba, soterrando 138 hectares de florestas nativas, afetando a vida de 600 mil pessoas no entorno da região e com 300 vítimas fatais sem contar um sem-número de animais (GREENPEACE, 2019).

A grande questão nos dias atuais, é que não é possível viver sem os produtos extraídos da mineração e tais matérias-primas existem apenas em lugares específicos do planeta. A extração dos recursos naturais é um dos principais responsáveis pelas mudanças climáticas e perda da biodiversidade. Um desafio que só piora a não ser que o mundo empreenda urgentemente uma reforma sistemática do uso de recursos (ONU, 2019). Para que esse objetivo seja alcançado é necessário o financiamento de projetos que promovam a inovação técnica e a implementação de projetos, além do apoio a transferência de conhecimento e tecnologia.

## 1.2 EXTRAÇÃO DO LÍTIO

No caso específico do lítio, a mineração em larga escala para suprir a demanda da indústria energética poderia provocar novos problemas ambientais. O número de publicações científicas focadas em formas de extração/obtenção desse elemento cresce cada vez mais ao longo dos últimos anos, como pode ser observado na figura 1.2. Isso ocorre porque o lítio se tornou um elemento crítico na indústria energética.

Figura 1.2 – Número de publicações por ano.



Fonte: Web of science, agosto de 2019.

Por se tratar de um elemento quimicamente muito ativo, o lítio nunca ocorre como elemento puro na natureza, sendo encontrado na forma de mineral ou sal estável. A sua distribuição em rochas ígneas ocorre em função da relação carga/raio e pela relação  $(\text{MgO}+\text{FeO})/\text{LiO}_2$ . Nos estágios iniciais da cristalização do magma essa relação é muito grande, logo, o magnésio e o ferro são substituídos por minerais ferromagnesianos em detrimento ao lítio, que será encontrado no magma residual na forma de pegmatitos silicatos (BRAGA, 2008).

Os pegmatitos são rochas ígneas com granulometria grossa, formada pela cristalização de líquidos pós-magmáticos com uma variedade de elementos acessórios como o lítio, que podem ocorrer ou não em concentrações economicamente atrativas (BRAGA, 2008). Além disso, as operações de beneficiamento de lítio são muito dispendiosas em função do baixo teor do metal.

O beneficiamento dos minérios de lítio geralmente tem como etapa inicial a redução granulométrica (britagem). Após esse procedimento, o minério é submetido às operações de concentração as quais podemos citar: catação manual (*handsorting*), separação em meio denso (tambor/ *dynawhirpool*), separação magnética de alta intensidade e a flotação. Em seguida, existem duas rotas principais para a obtenção do carbonato e do hidróxido de lítio. A primeira é o processo ácido, no qual o espodumênio ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) calcinado é sulfatado com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), lixiviado em água e após reação com a barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) precipitado na forma de carbonato ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). A segunda é o tratamento alcalino, no qual o espodumênio é calcinado com a cal hidratada, o clínquer moído é lixiviado em água e em seguida cristalizado na forma de hidróxido de lítio mono-hidratado ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) (ALMEIDA, 1973).

A extração de lítio a partir da água do mar, fontes geotérmicas e salmouras se apresenta como uma alternativa ao processo de extração, uma vez que o mesmo se encontra em quantidades significativas nesses depósitos naturais. Ademais, a extração e o processamento de salmouras ricas em lítio utilizam métodos mais simples e mais baratos. No Deserto do Atacama (Chile), que possui concentrações altas desse elemento (47 ppm), as salmouras são bombeadas de uma profundidade de 30 m para lagoas de evaporação na superfície. O cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) cristalizado é retirado das lagoas e a salmoura remanescente, enriquecida com potássio, lítio e boro é bombeada para novas lagoas de evaporação onde são precipitados na forma de cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ). Após a remoção destes, a salmoura remanescente

contém 1% de lítio. Depois de contínuas evaporações, a mesma é evaporada no seu ponto de saturação com 6% de lítio (38% de LiCl), mais 1,8% de magnésio e 0,8% de boro. O produto cristalizado é purificado para retirada de magnésio e boro e depois encaminhado a usina de carbonato de lítio – principal produto comercializado. Um contraponto ao beneficiamento de lítio proveniente de minérios é que o tratamento a partir das salmouras não necessita do uso de ácidos (BRAGA, 2008).

Dessa forma, inovações tecnológicas que visem a extração seletiva de íons lítio está cada vez mais focada em materiais adsorventes e com capacidade de troca iônica. Alguns materiais, tais quais o ácido metatitânico ( $H_2TiO_3$ ) e o manganato de lítio ( $LiMn_2O_4$ ) foram propostos na literatura como potenciais adsorventes para os sais de lítio (RYU, 2016). Contudo, devido ao seu alto custo e impacto ambiental, os mesmos se tornaram desafios para a aplicação em escalas industriais.

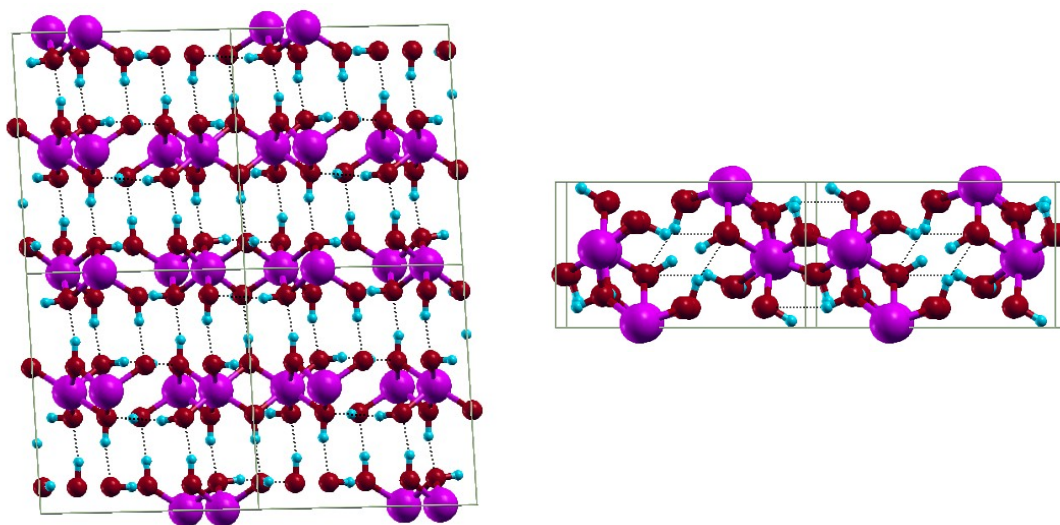
### 1.3 GIBBSITA.

O hidróxido de alumínio,  $Al(OH)_3$ , é conhecido por ser um adsorvente reversível e seletivo para sais de lítio provenientes de águas naturais e soluções tecnológicas com alta concentração de sais metálicos (Na, Ca, Mg, K, Rb) (ISUPOV, 1998). Estes compostos são encontrados na natureza em diferentes formas cristalinas: gibbsita, bayerita, nordstrandita e doyelita. De todos os seus polimorfos, a gibbsita é aquela que apresenta maior valor industrial devido a propriedades como: área superficial, volume e tamanho do poro. Tais características a torna um importante material em vários processos industriais atuando como: adsorvente, catalisador ou suporte para catalisadores (FERREIRA, 2011).

A gibbsita consiste de uma estrutura bidimensional formada por duas lamelas de íons hidroxila em um empacotamento fechado com simetria pseudo-hexagonal, conforme mostrado na figura 1.3. Os íons alumínio ocupam dois terços dos sítios octaédricos disponíveis na estrutura. A alternância entre sítio ocupado e vacância gera uma pequena deformação no octaedro, de forma que o sítio vago seja um pouco mais largo se comparado àquele ocupado. As lamelas possuem sequência de empacotamento do tipo AB-BA-AB-BA em relação ao eixo cristalográfico  $c$ , permitindo que as hidroxilas das lamelas adjacentes estejam aproximadamente uma sobre a outra e formem ligações de hidrogênio entre si. A distância entre as diferentes lamelas é de aproximadamente 2,8 Å (SAALFELD, 1974).

Figura 1.3 – Estrutura da Gibbsita nos planos xz e xy.

(Al – roxo, O– Vermelho, H– Azul)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

As ligações de hidrogênio na ordem de 2,96 – 3,14 Å ocorrem entre as hidroxilas da mesma lamela, sendo elas as responsáveis pela formação das vacâncias octaédricas. O tamanho desses sítios vagos é comparável ao diâmetro de cátions pequenos como o lítio, mas menores do que o raio de moléculas como a água e ânions comuns como cloreto, brometo, iodeto, nitrato, sulfato, entre outros (ISUPOV, 1998).

Assim sendo, a inserção de íons lítio entre as lamelas faz com que ele perca suas águas de hidratação. A intercalação desses cátions leva a um enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre as diferentes lamelas devido a repulsão eletrostática entre os átomos de lítio e os prótons responsáveis por unir as lamelas. O enfraquecimento dessas interações facilita a intercalação de ânions e moléculas de água no espaço interlamelar. Isso acontece porque quando o íon  $\text{Li}^+$  está inserido no sítio, as hidroxilas rotacionam de maneira a diminuir a repulsão entre o cátion e os prótons dos íons hidróxido. Não obstante, esse movimento leva a uma repulsão adicional entre as lamelas facilitando a intercalação de ânions e moléculas de água no espaço interlamelar (ISUPOV, 1998).

A partir disso, pode-se escrever a reação de inserção (Figura 1.4) nas lamelas do hidróxido da seguinte forma (equação 1.1):

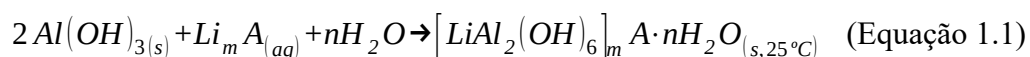
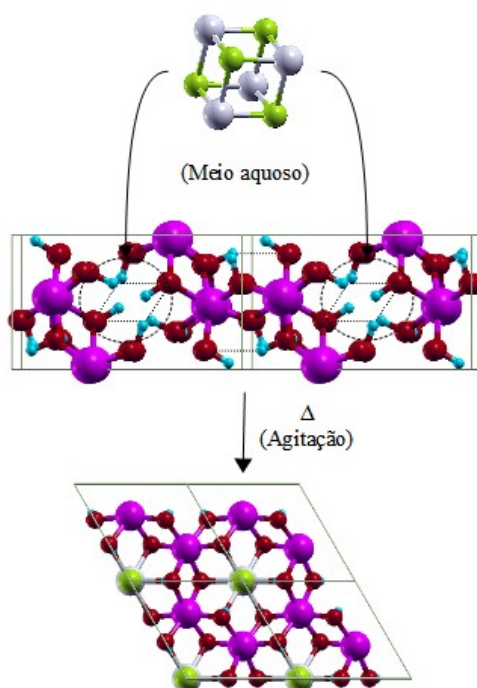


Figura 1.4 – Reação de intercalação.

(Al – roxo, O – Vermelho, H – Azul, Cl – Verde, Li – Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

onde A é o ânion proveniente do sal e que passará a se localizar no espaço interlamelar do hidróxido. A preferência de intercalação na estrutura do  $Al(OH)_3$  obedece a seguinte ordem:  $SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^-$  (TARASOV, 2004). O produto dessa reação é um hidróxido duplo lamelar (HDL) incomum, formado por cátions monovalentes ( $Li^+$ ) e trivalentes ( $Al^{3+}$ ).

Essa reação de intercalação sugere uma nova rota para a extração seletiva de íons lítio proveniente de soluções aquosas. Um experimento recente de absorção usando esses HDL observou que 91% do lítio foi recuperado de fontes geotermiais com alta seletividade em relação a íons como potássio, sódio e magnésio (PARANTHAMAN, 2017). Isso ocorre porque o tamanho desses cátions (sódio – 0,97 Å, cálcio – 0,99 Å) impede que eles sejam



intercalados no lugar do lítio. No caso em particular do magnésio, embora seu raio seja similar, a intercalação não ocorre devido a energia de hidratação dos metais alcalinos terrosos serem mais altas do que as dos metais alcalinos.

Todavia, a suspensão do HDL formado é instável e acompanhada pela liberação parcial do cátion  $\text{Li}^+$  e dos ânions  $\text{A}^m$ . Estudos da de-intercalação do cloreto de lítio do HDL mostrou que o tratamento com uma grande quantidade de água em temperaturas acima de  $70^\circ\text{C}$  leva a liberação de quase todo sal, e a formação de uma gibbsita policristalina. A remoção do lítio dos sítios octaédricos necessita de um pequeno deslocamento das hidroxilas. Além do mais, estudos recentes mostraram que esse ciclo de intercalação/de-intercalação resulta em grandes mudanças na morfologia e polidispersividade da gibbsita formada. Geralmente esse é um efeito indesejável, porém é observado um aumento significativo na área superficial do hidróxido em um fator que varia de  $30\text{-}50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Essa consequência do processo é extremamente benéfica para a preparação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usados como suportes ou catalisadores (TARASOV, 2004).

No caso da extração seletiva dos íons lítio esse ciclo de intercalação e de-intercalação se torna favorável, uma vez que, quanto maior a reversibilidade do adsorvente, maior a viabilidade econômica. O processo de extração visando a incorporação do lítio livre dos demais íons e a eluição, melhora os custos do processo, além de não requerer consumo de ácido e não produzir resíduo secundário.

O estudo dos HDL formados pela reação entre o sal cloreto de lítio ( $\text{LiCl}$ ) e os hidróxidos de alumínio, permite a proposição de uma nova rota de extração seletiva dos íons  $\text{Li}^+$ . Uma vez que os produtos comerciais do beneficiamento do lítio são o carbonato ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e o hidróxido mono-hidratado ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), é possível propor a reação de troca aniônica dos íons cloreto presentes no espaço interlamelar do HDL de partida pelos ânions carbonato e hidroxila. Dessa forma, conhecer bem a estrutura desses compostos com diferentes ânions no espaço interlamelar torna-se necessário para a otimização do processo de beneficiamento.

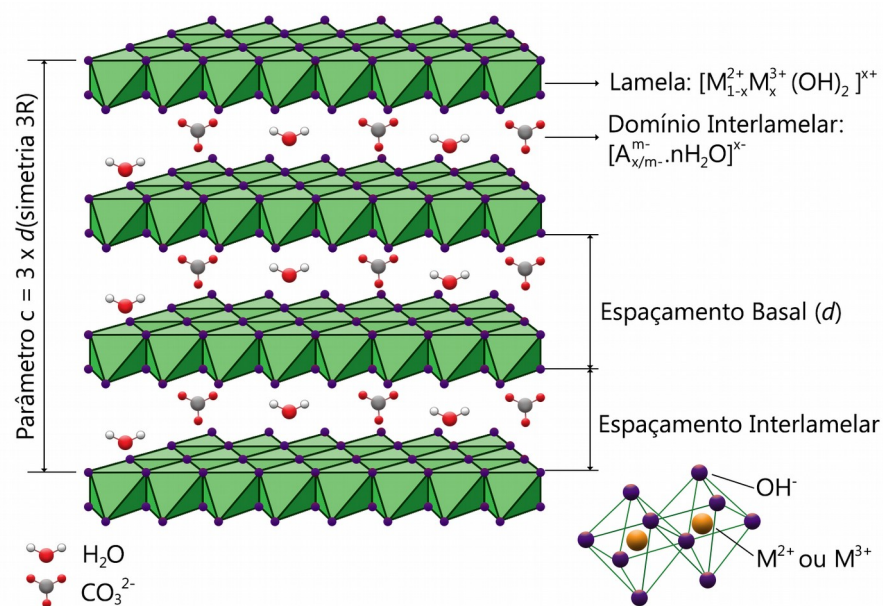
#### 1.4 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.

Os hidróxidos duplos lamelares são uma classe de compostos cuja estrutura lamelar apresenta dois cátions metálicos com cargas diferentes e espécies aniônicas no domínio interlamelar. Segundo a IUPAC um cristal lamelar é “*um tipo de cristal com uma grande*

extensão em duas dimensões e espessura uniforme, geralmente na faixa de 5 a 50 nm. Podem ser encontrados individualmente ou agregados. As lamelas paralelas cruzam os planos lamelares em ângulos que variam de 45° a 90°.” (IUPAC, 2014). É comum encontrar na literatura outro termo para designar essa classe de materiais: “compostos do tipo da hidrotalcita”. A hidrotalcita é uma argila aniônica natural que contém ânions carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) intercalados entre as lamelas do hidróxido duplo de magnésio e alumínio (CREPALDI, 1998).

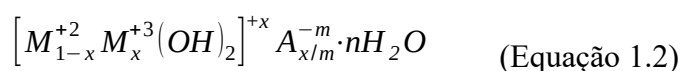
Um aspecto importante para a síntese de um HDL está relacionado com a natureza dos cátions. Uma vez que a preparação de um novo composto tem como base a substituição isomórfica de um metal num certo estado de oxidação, por um outro (ou mesmo) em estado de oxidação diferente, a diferença entre os raios dos cátions não pode ser muito grande, sendo importante também que os tamanhos dos cátions mais as hidroxilas sejam próximos. Além do mais, o número e o tamanho da esfera de coordenação do retículo também devem ser análogas (CREPALDI, 1998).

Figura 1.5 – Representação esquemática da estrutura dos HDL.



Fonte: Retirado de Moraes et. al., 2016.

A estrutura dos HDL mais difundida na literatura está relacionada ao minério conhecido como brucita, que apresenta a fórmula química:  $Mg(OH)_2$ . Este composto consiste de lamelas neutras de cátions magnésio ( $Mg^{2+}$ ) localizados no centro de octaedros com hidroxilas ( $OH^-$ ) nos vértices. A substituição isomórfica dos cátions divalentes por trivalentes resulta em uma lamela positivamente carregada que é contrabalanceada pela presença de ânions e moléculas de água no domínio interlamelar, o que resulta em estruturas conforme a figura 1.5 e fórmula geral de acordo com a equação 1.2 (REES, 2015).



onde:

- $M^{2+}$  representa um cátion divalente (Mg, Mn, Fe, Zn, Co e Cu);
- $M^{3+}$  representa um cátion trivalente (Al, Cr, Fe e Ga);
- $A^{-m}$  representa um ânion intercalado com carga  $-m$ ;
- $n$  representa o número de moléculas de água;
- $x$  representa a fração molar.

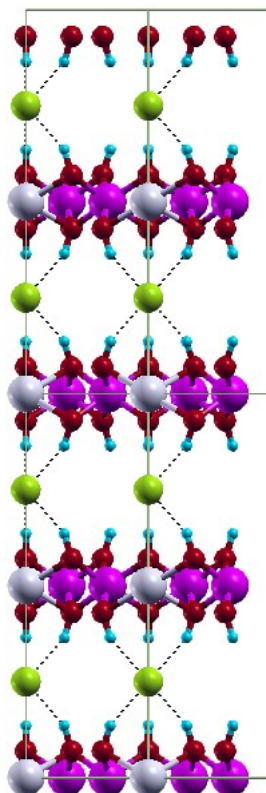
Devido a sua estrutura, os HDL possuem potencial para diversas aplicações. Como exemplos pode-se citar o uso na área de catálise. Devido a grande superfície básica que apresentam, esses compostos podem ser utilizados como catalisadores ou suporte para os mesmos. Sua grande área superficial também torna-os potenciais adsorventes. Quando adicionados a polímeros, aumentam a estabilidade térmica, a resistência a chama e proporcionam maior estabilidade frente a radiação ultravioleta (UV) (CREPALDI, 1998). Em aplicações mais avançadas podem ser usados, no armazenamento de espécies biologicamente importantes e na separação de isômeros (WILLIAMS, 2006).

#### 1.4.1 HDL de Lítio/Alumínio

Os hidróxidos duplos lamelares de lítio e alumínio (figura 1.6) têm especial significância na química de materiais e estado sólido por serem o único exemplar conhecido de HDL formados por cátions trivalentes e o  $Li^+$ . Esses compostos apresentam um ordenamento dos cátions nas lamelas, além de sofrerem reações de troca iônica com facilidade. A interação entre as lamelas é relativamente fraca, resultando em distâncias

interlamelares flexíveis, o que indica uma barreira cinética moderada para os processos de intercalação/troca (WU, 2019). Trata-se de um material *eco-friendly* e de baixo custo, que se decompõe em óxidos contendo lítio quando aquecido a diferentes temperaturas.

Figura 1.6 – Estrutura do HDL de lítio e alumínio.  
(Al – roxo, O– Vermelho, H– Azul, Cl – Verde, Li- Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Enquanto os HDL formados por cátions divalentes e trivalentes são geralmente preparados pelo método de co-precipitação, essa família de hidróxidos tem como método de síntese a reação direta do sólido  $\text{Al}(\text{OH})_3$  com uma solução de sal de lítio em temperatura ambiente ou sob condições hidrotermais (THOMAS, 2002). Essa reação pode ocorrer por meio de dois mecanismos:

- ✓ Pela inserção topotática dos íons lítio nas lamelas do hidróxido através das faces triangulares do octaedro, pelo mecanismo conhecido por *diadochy*;

- ✓ Pela dissolução do hidróxido de alumínio na solução do sal de lítio e subsequente precipitação do HDL formado, pelo mecanismo conhecido como dissolução-reprecipitação;

A maior parte das rotas de síntese descritas na literatura é pelo mecanismo de *diadochy*. Trata-se uma reação de formação única, na qual o íon  $\text{Li}^+$  é inserido nas vacâncias da gibbsita e o ânion  $\text{Cl}^-$  intercalado no espaço interlamelar, simultaneamente. Outras rotas de síntese dessa classe de HDL são o método de precipitação homogênea pela hidrólise da ureia e por meio do processo de embebição (BRITTO, 2011). A razão de Li: Al mais comum de ser encontrada é correspondente a 0,5, onde todo  $\frac{1}{3}$  de sítios disponíveis são ocupados pelos íons  $\text{Li}^+$ . Contudo, são encontrados hidróxidos deficientes em lítio (Li:Al = 0,36). Essa deficiência leva uma carga positiva menor na lamela, o que sugere que essa família de HDL pode existir com uma grande variedade de razões entre os cátions (THOMAS, 2002).

Os ânions provenientes dos sais de lítio passam a se localizar na borda das células unitárias, alinhados aos cátions lítio e a meia distância das lamelas. A expansão ocorrida entre as lamelas proveniente da intercalação do ânion propicia o acesso de águas ao espaço interlamelar. Esse comportamento de expansão e hidratação está intimamente associado às propriedades de troca iônica, adsorção e propriedades eletroquímicas, uma vez que o acesso de águas à região interlamelar pode mudar significativamente o ambiente estrutural do ânion e sua dinâmica, entretanto tem pouco efeito nos parâmetros  $a$  e  $b$  da estrutura (HOU, 2003).

O comportamento de expansão é controlado por compensações entre as mudanças nas interações coulombianas da carga positiva da lamela com a carga negativa dos ânions, e a energia associada com a hidratação dos íons junto da reorganização estrutural relacionada a formação de uma rede de ligações de hidrogênio, entre as espécies interlamelares e as lamelas do hidróxido (HOU, 2003).

Quanto ao ordenamento das moléculas de água no espaço interlamelar, na estrutura dos Li-Al<sub>2</sub>-HDL as mesmas não se coordenam aos cátions da lamela como é observado nas estruturas do tipo Mg-Al<sub>3</sub>. Os átomos de oxigênio das moléculas de água formam ligações de hidrogênio tanto com as hidroxilas da lamela quanto com o ânion interlamelar. É um arranjo parecido com o das ligações de hidrogênio presentes na água líquida e no gelo (HOU, 2003).

### 1.4.2 Aplicações do HDL de Lítio/Alumínio

Existe um número limitado de artigos que discute as propriedades dos HDL formados por lítio e alumínio. No que concerne as propriedades de adsorção desses compostos, em 1980 a empresa *Dow Chemical Inc.* foi a primeira a constatar seu potencial como adsorvente seletivo para íons  $\text{Li}^+$ . O HDL granular comercial ( $x=0,38$ ) foi usado em um sistema de colunas de larga escala com 25 toneladas de adsorvente seletivo para lítio a partir de salmouras contendo magnésio por mais de 200 ciclos, demonstrando a boa estabilidade do material. *Simbol Inc.* desenvolveu um sistema de colunas com esse HDL para a extração de sais de lítio a partir de salmouras geotermiais provenientes do lago *Salton* na Califórnia, EUA. A composição dessa fonte geotermal é aproximadamente 260 ppm de  $\text{Li}^+$  (Li, 2018).

Estudos recentes (SIHOMBING, 2015) demonstraram que os HDL de lítio e alumínio são um adsorvente barato e efetivo para a remoção de fosfato de sistemas aquosos. Comparado com a gibbsita não intercalada e a gibbsita não purificada, o HDL é mais efetivo. Além disso, os materiais podem ser usados em uma faixa ampla de pH. Esta família de HDL também apresenta potencial aplicação como retardante de chama quando apresentam fosfatos de açúcares intercalados (JELLICOE, 2012). Ademais esses HDL são potenciais materiais de baixo custo que podem ser usados na remediação de ambientes contaminados por arsenatos (LIU, 2006). Estes materiais são um exemplo de HDL que sofrem reações de intercalação altamente regioseletivas com misturas equimolares de isômeros de ânions dicarboxilatos (FOGG, 1998), além de serem catalisadores efetivos para a síntese do metil-isobutil-cetona (HETTERLEY, 2008).

Os produtos da calcinação dos HDL com carbonato como contra-íon são catalisadores altamente eficazes para a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Estes produtos apresentam atividade catalítica maior do que os calcinados a partir dos HDL de Mg-Al-HDL e Mg-Fe-HDL na metanólise do tributirato de glicerol (SHUMAKER, 2008).

## 2 OBJETIVOS.

O objetivo principal do projeto consistiu em estudar a estrutura e propriedades da família dos HDL formados por cátions monovalentes e trivalentes através de cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram seguidos. Inicialmente foi proposto um modelo estrutural que descrevesse acuradamente o HDL de Li-Al-Cl. As características estruturais foram confrontadas com os dados disponíveis na literatura, como é o caso dos parâmetros de rede, distâncias de ligação, informações obtidas com a espectroscopia da região do infravermelho, a difração de raios X de pó e a ressonância magnética do estado sólido. Com um modelo inicial bem estruturado, foram propostos os modelos do HDL Li-Al-A, onde A =  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{I}^-$ . Sucessivamente, foi verificado como a intercalação dos diferentes ânions afetava a estrutura e simetria do cristal, o empilhamento das lamelas e o espaçamento interlamelar. As estruturas obtidas nesse trabalho visam contribuir para uma melhor aplicabilidade do material. No caso específico da extração seletiva dos íons lítio os modelos de Li-Al<sub>2</sub>-HDL podem ser utilizados para um melhor entendimento do mecanismo das reações de de-intercalação dos sais de lítio, bem como as propriedades específicas de cada estrutura.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

As ideias centrais da teoria do funcional da densidade (DFT) são descritas por Hohenberg, Kohn e Sham, e são comumente descritas como o teorema de Hohenberg-Kohn-Sham. O conceito por trás desse teorema é que ao invés de lidar com a equação de Schrodinger (equação 3.1) que envolve uma função de onda de muitos corpos  $\psi(r_i)$ , a formulação do problema passa a envolver a densidade total de elétrons  $\rho(r)$ .

$$H\psi(r_i;R_i)=E\psi(r_i;R_i) \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde  $H$  é hamiltoniano do sistema;  $E$  é a energia total do sistema;  $R_i$  são as coordenadas dos núcleos e  $r_i$  as coordenadas dos elétrons.

A DFT explora o fato de que enquanto o Hamiltoniano eletrônico (equação 3.2) contém apenas termos mono e bi-eletrônicos, a função de onda depende das coordenadas dos  $n$  elétrons da molécula. Isto sugere, que a função de onda eletrônica contém mais informação do que o necessário quando usada para resolver o problema eletrônico. Logo, métodos focados em resolver a função de onda eletrônica acabam por de alguma forma ter um alto custo computacional. Partindo dessa ideia, cálculos DFT não estão focados na determinação da função de onda, e sim em obter todas as propriedades moleculares a partir da densidade eletrônica.

$$H = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_e + V_N \quad (\text{Equação 3.2})$$

A equação 3.2 descreve o Hamiltoniano eletrônico, no qual  $\hat{T}_N$  é o operador energia cinética nuclear;  $M_A$  é a massa do núcleo;  $\hat{T}_e$  é o operador da energia cinética eletrônica,



$\hat{V}_{Ne}$  refere-se a atração elétron-núcleo,  $Z_A$  a carga do núcleo,  $\hat{V}_e$  o operador da energia potencial elétron-elétron e  $\hat{V}_N$  o operador energia potencial núcleo-núcleo.

Contudo, a solução analítica para a equação 3.2 é conhecida apenas para problemas de um único elétron uma vez que, para resolvê-la é necessário separar os termos em função dos diferentes potenciais sendo necessário o uso de aproximações para solucioná-la.

A aproximação de *Born-Oppenheimer* propõe uma separação das coordenadas dos núcleos e dos elétrons baseada na diferença de massa existente entre eles. Visto que a força aplicada nas partículas é a mesma, a cada movimento do núcleo, os elétrons se reajustarão instantaneamente. Dessa forma, pode-se tratar o núcleo adiabaticamente separando-o das coordenadas eletrônicas na função de onda de muitos corpos (PAYNE, 1992).

Um número maior de aproximações são necessárias para separar as coordenadas de interação entre os elétrons, dado que a aproximação de *Born-Oppenheimer* torna apenas as coordenadas do núcleo, presentes na equação 3.2 constantes. No presente trabalho, a DFT foi utilizada para o tratamento das interações eletrônicas. A vantagem de usar esse método consiste do fato de a densidade,  $\rho(\vec{r})$ , depender apenas de três variáveis – as coordenadas espaciais x, y e z.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\hat{r}_2 \int d\hat{r}_3 \dots \int d\hat{r}_N |\psi(\hat{r}, \hat{r}_2, \dots, \hat{r}_N)|^2 \quad (\text{Equação 3.3})$$

A DFT tem como base, dois teoremas cujos enunciados podem assim serem escritos (HOHENBERG, 1964):

- ✓ 1º Teorema: “*Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental e o potencial externo, a menos de uma constante para um sistema de muitos elétrons.*”
- ✓ 2º Teorema: “*A energia do estado fundamental é também um funcional único de  $\rho(\vec{r})$  e atinge o valor mínimo quando  $\rho(\vec{r})$  é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.*”

O primeiro teorema diz que dada a densidade eletrônica de um certo estado, é possível obter o potencial externo (no caso do sólido, criado pelos núcleos atômicos) e a função de onda eletrônica, a partir da qual pode-se extrair todas as propriedades do sistema neste estado. Já o segundo teorema, propõe que embora várias densidades sejam possíveis, apenas a referente ao estado fundamental pode minimizar a energia do sistema.

O segundo teorema permite a aplicação do teorema variacional para encontrar a energia do estado fundamental. À vista disso, a energia do estado fundamental será obtida satisfazendo-se a seguinte equação:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{Equação 3.4})$$

A expressão da energia como funcional da densidade passa a ser dada por:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int (\rho(\vec{r})) v_{ext}(\vec{r}) d^3(\vec{r}) \quad (\text{Equação 3.5})$$

em que,  $T_e[\rho(\vec{r})]$  é o funcional da energia cinética,  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  é o funcional da energia de interação coulombiana,  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  é o funcional da energia potencial devido ao potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ . Este último, trata-se de um funcional único da densidade mais uma constante aditiva. A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado  $v_{ext}(\vec{r})$  pode ser escrita como:  $E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int (\rho(\vec{r})) v_{ext}(\vec{r}) d^3(\vec{r})$ , onde  $F[\rho(\vec{r})]$  é o funcional universal da densidade que independe do potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ .

O termo  $F[\rho(\vec{r})]$  inclui as energias cinéticas dos elétrons e a interação elétron-elétron,  $F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ . Conhecendo exatamente este funcional é possível resolver a equação de Schrodinger não de forma aproximada, mas exata. Tratando-se de um termo independente do sistema, é aplicado tanto para átomos de hidrogênio como para moléculas mais complexas como é o caso do DNA (NANGOI, 2015).

Não obstante, a minimização da energia está longe de ser um processo simples. A aproximação de Kohn-Sham divide o termo da energia cinética,  $T_e[\rho(\vec{r})]$ , em duas partes: a primeira representa a energia cinética de um gás formado por partículas não interagentes,

$T_s[\rho(\vec{r})]$ . A segunda parte, concerne a energia cinética proveniente da correlação eletrônica  $T_c[\rho(\vec{r})]$  (KOHN, 1965).

$$T_e[\rho(\vec{r})]=T_s[\rho(\vec{r})]+T_c[\rho(\vec{r})] \text{ (Equação 3.6)}$$

O mesmo acontece para o potencial de interação coulombiana,  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ , que pode ser escrito como a soma de três termos independentes: o potencial de Hartree,  $V_H[\rho(\vec{r})]$ , responsável por descrever as interações coulombianas entre os elétrons; a interação de troca,  $V_x[\rho(\vec{r})]$ ; e  $V_c[\rho(\vec{r})]$  responsável pela correlação de spin, que tende a aproximar os elétrons de spin antiparalelos e a afastar os elétrons de spin paralelos.

$$E[\rho(\vec{r})]=T_s[\rho(\vec{r})]+T_c[\rho(\vec{r})]+V_H[\rho(\vec{r})]+V_x[\rho(\vec{r})]+V_c[\rho(\vec{r})]+\int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d^3(\vec{r})$$

(Equação 3.7)

Se todos os efeitos de muitos corpos ( $T_c[\rho(\vec{r})]$ ,  $V_x[\rho(\vec{r})]$  e  $V_c[\rho(\vec{r})]$ ) forem agrupados em um único termo, tem-se o potencial de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Em razão do primeiro termo da aproximação de Kohn-Sham não ter uma expressão analítica conhecida, pode-se escrevê-lo em função dos orbitais,  $\phi_i(\vec{r}_i)$ , de um sistema não interagente com densidade,  $\rho(\vec{r})$ . Em razão de todos os orbitais  $\phi_i(\vec{r}_i)$  serem funcionais de  $\rho(\vec{r})$  a equação 3.7 pode ser reescrita na forma:

$$E[\rho(\vec{r})]=T_s[\phi_i[\rho(\vec{r})]]+V_H[\rho(\vec{r})]+E_{xc}[\rho(\vec{r})]+V_{ext}[\rho(\vec{r})] \text{ (Equação 3.8)}$$

Derivando a equação 3.8 em função de  $\rho(\vec{r})$ , temos:

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}=0$$

$$\frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}+\frac{\partial V_H[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}+\frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}+\frac{\partial V_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}=0$$

$$\frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{Equação 3.9})$$

O primeiro termo da equação 3.9 exprime o potencial gerado pela energia cinética das partículas não interagentes, seguido pelo potencial de Hartree, que computa a interação entre o elétron e a densidade média da carga de todos os elétrons do sistema. Os dois últimos termos da equação são o potencial de troca e correlação, que inclui todos os termos não triviais da interação e o potencial externo, que no caso de um sólido é geralmente criado pelos núcleos atômicos.

Como dito anteriormente, o termo  $T_s[\rho(\vec{r})]$  pode ser escrito como função dos orbitais, sendo minimizado de forma equivalente e não direta.

$$\frac{\partial T_s}{\partial n_s} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{Equação 3.10})$$

onde o potencial efetivo,  $v_{ef}^{KS}(\vec{r})$ , é a soma de todos demais potenciais.

Por conseguinte, pode-se obter a energia do sistema resolvendo a equação 3.11 abaixo:

$$\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (\text{Equação 3.11})$$

A expressão 3.11 é a equação de Kohn-Sham e sua solução passa pela diagonalização da matriz hamiltoniana, cujo tamanho é determinado pela escolha da energia de corte, podendo ser intratavelmente grande para sistemas que contam tanto com elétrons de caraço quanto de valência. Logo, o processo de diagonalização convencional apresenta deficiências tais como tempo e cálculo de todos os auto-estados, embora a densidade eletrônica seja formada apenas pelas funções de onda dos estados ocupados. Uma alternativa é o método de “*Minimização por gradientes conjugados*”, cujo procedimento iterativo baseia-se no princípio do virial, realizando a minimização direta da equação  $\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle$  em um espaço de muitas variáveis definidas pelos coeficientes  $c_i$  da expansão da função de onda em ondas planas (PAYNE 1992).

### 3.2 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

A aproximação da densidade local (LDA, *Local Density Approximation*) representa a aproximação mais simples para o funcional de troca e correlação,  $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ , que pode ser escrito na forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) dr \quad (\text{Equação 3.12})$$

onde  $\varepsilon_{xc}(r)$  é a energia de correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo, cuja densidade eletrônica é precisamente  $\rho(r)$  em cada ponto  $r$ . O termo “local” refere-se a ausência de qualquer  $\rho(r)$  derivado na expressão para  $\varepsilon_{xc}(r)$ , o que implica que a aproximação LDA somente será válida quando a densidade eletrônica variar lentamente com a posição. No caso das contribuições de troca e correlação serem tratadas de forma separada, a primeira pode ser computada analiticamente. A energia de correlação por sua vez, necessita de uma expressão analítica e é expressa como uma função complicada de  $\rho(r)$ .

Melhorias na aproximação da densidade local podem ser obtidas de duas formas: (1) separando  $E_{xc}(r)$  em duas contribuições, uma para a energia de troca e outra para a correlação que são modeladas separadamente de forma a se obter expressões exatas e compatíveis para as duas contribuições e (2) pela inclusão de correções. Esta última implica que as contribuições de um ponto a  $E_{xc}(r)$  dependem do que acontece em outros pontos que se encontrem a uma distância finita. Isto reflete o fato de que a energia de troca e correlação é uma propriedade não local. Dentre as correções que impõe a não localidade, a mais simples é reconhecer que a energia de troca e correlação  $E_{xc}(r)$  deve levar em conta as derivadas da densidade eletrônica quando calcular a contribuição de um ponto que inclui informações sobre a sua vizinhança imediata (JAMBRINA, 2016).

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) trata o potencial de troca e correlação, como gradiente ( $\nabla \rho(\vec{r})$ ) além de função da densidade de partículas.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} f_{xc}(\rho(\vec{r}) |\nabla \rho(\vec{r})|) d^3 \vec{r} \quad (\text{Equação 3.13})$$

Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam pelo modo de construção da função  $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ , denominada *enhancement factor*. Este fator é responsável por modificar a energia LDA de acordo com a variação da densidade eletrônica próxima ao ponto  $r$ . Atualmente os GGA mais utilizados são o PBE e PW91 (PERDEW, 1996).

### 3.3 SISTEMAS PERIÓDICOS

Condições de contorno periódicas equivalem a conectar cada face de um cubo com a sua face oposta simulando um cristal infinito. A simetria translacional impõe condições de contorno periódicas, o que faz o sistema deixar de ser infinito e passar a ser finito por meio de uma célula unitária.

Aplicando as condições de contorno descritas na equação 3.14 a função de onda plana  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  tem-se que,

$$\psi(x+L,y,z) = \psi(x,y,z), \psi(x,y+L,z) = \psi(x,y,z) \text{ e } \psi(x,y,z+L) = \psi(x,y,z) \quad (\text{Equação 3.14})$$

$e^{i\vec{k}_x L} = 1$ ,  $e^{i\vec{k}_y L} = 1$  e  $e^{i\vec{k}_z L} = 1$ , onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda.

As condições de contorno aplicadas permitem determinar os valores possíveis de  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  iguais a:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \text{ e } k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$

sendo  $n_x, n_y, n_z$ , números inteiros.

Conforme o Teorema de Bloch, em um sólido periódico cada função de onda pode ser escrita como o produto de uma função de onda plana e uma função com a mesma periodicidade da rede (PAYNE, 1992, ASHCROFT, 1976).

$$\psi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{Equação 3.13})$$

A equação 3.13 é a função de onda de Bloch, onde  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  é uma onda plana com vetor de onda  $\vec{k}$  e  $u_{n\vec{k}}$  é uma função de onda com a mesma periodicidade da rede,  $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ . Isto é, ao ser transladada por um vetor da rede  $\vec{R}$ , o resultado é a própria função de onda multiplicada pela fase  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , ou seja,  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ . Essa relação é conhecida como teorema de Bloch. A onda plana  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  é considerada como o autovalor do operador de translação no espaço real, e os elétrons independentes e submetidos a um potencial efetivo periódico são chamados de elétrons de Bloch.

Como  $u_{n\vec{k}}$  é uma função de onda com a mesma periodicidade da rede de Bravais, a função de onda pode ser expandida a partir de um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores são definidos na rede recíproca do cristal e restritos a condição  $\vec{k} = \vec{G}$ . Por consequência, é possível escrever as funções de onda eletrônicas como uma soma de ondas planas:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{Equação 3.14})$$

A função de Bloch é então reescrita na forma:

$$\psi_{n\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} c(\vec{k} - \vec{G}) e^{i(\vec{k} - \vec{G})\vec{r}} \quad (\text{Equação 3.15})$$

A equação 3.15 diz que cada elétron de Bloch tem o estado definido a princípio por uma combinação linear de infinitas ondas planas, cada uma com seu momento linear definido (ASHCROFT, 1976). A princípio é necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica da equação 3.13. No entanto, os coeficientes para ondas planas com energias cinéticas mais baixas (estados ocupados e primeiros estados ocupados) são os mais importantes e estão associados a  $\vec{G}$  pequenos. Sendo assim, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para que somente as ondas planas que tenham energia cinética menor que um valor particular, conhecido como energia de corte,  $E_{\text{cut}}$ . A introdução do valor de corte discretiza o conjunto de base de ondas planas, produzindo um conjunto de base finito (PAYNE, 1992). Apesar disso, as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, sendo desvantajosas na descrição de estados muito localizados.

Ademais, para cada estado eletrônico permite-se apenas conjuntos de pontos  $\vec{k}$  determinados pelas condições de contorno do interior do sólido. Ou seja, um sólido com um número infinito de elétrons conta com um número infinito de pontos  $\vec{k}$ , contudo apenas um número finito de estados eletrônicos são ocupados para cada ponto  $\vec{k}$ . Logo, aparentemente o teorema de Bloch apenas troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos  $\vec{k}$ . Entretanto, as funções de onda para pontos  $\vec{k}$  muito próximos são muito parecidas, permitindo a representação com um número finito de pontos  $\vec{k}$ , isto é, uma amostragem que permite calcular o potencial eletrônico do sólido.

### 3.4 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA

Problemas em diversas áreas da matemática, ciências aplicadas, engenharia, economia e medicina podem ser formulados em termos de otimização. Em particular, modelos matemáticos são muitas vezes desenvolvidos para análise e compreensão de fenômenos complexos. No caso especial da química de materiais a otimização de geometria é uma ferramenta indispensável, devido a localização de um ponto mínimo de energia da superfície de energia potencial mais próximo da configuração inicial.

Para um sistema infinito devemos distinguir os deslocamentos atômicos internos, que mudam a posição relativa dos átomos mantendo uma dada célula unitária, em um conjunto de movimentos relacionados com os modos vibracionais, dos deslocamentos atômicos que mudam a forma e o volume da célula unitária, os quais são relacionados como os modos elásticos. Os dois processos podem ser realizados separadamente (GILLAN, 2006).

Otimização de geometria é o nome dado ao método que tenta encontrar a configuração de energia mínima. O procedimento calcula a função de onda e a energia em uma geometria inicial e depois passa para uma nova pesquisa de geometria de menor energia. A configuração estrutural mais estável é obtida quando a maior componente do vetor força em todos os átomos for menor do que a tolerância preestabelecida (SBRACCIA, 2005).



### 3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

A aproximação do pseudopotencial (PP) se baseia no fato de que os elétrons de caroço, estão fortemente ligados e não participam das ligações químicas. Enquanto os elétrons de valência tem suas funções de onda alteradas em diferentes ambientes químicos, uma vez que são os responsáveis pelas ligações químicas, os elétrons de caroço não apresentam mudanças significantes. No caso dos cálculos de RMN, tanto para o caso de moléculas como de sólidos, a técnica é sensível a representação desses elétrons, uma vez que nesse caso os elétrons internos têm grande relevância na contribuição da blindagem. Para este caso específico foi utilizado o método GIPAW (DRACINSY, 2019).

Posto que os elétrons de caroço não sofrem alterações significativas nos diferentes ambientes químicos, é possível aproximar que os mesmos se mantenham “congelados”. Portanto, na aproximação do pseudopotencial, o átomo formado por todos os elétrons e o núcleo é substituído por um pseudo-átomo, composto pelos elétrons de valência e um caroço iônico, que inclui o núcleo e os elétrons de caroço nos seus estados atômicos (CAPELLE, 2006; VAISS, 2011). Na medida em que as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas com as ligações químicas, espera-se que a aproximação do pseudopotencial não interfira nas propriedades obtidas durante sua utilização (PAYNE, 1992).

### 3.6 CÁLCULOS DE PÓS-PROCESSAMENTO

#### 3.61 Análise Termodinâmica

A termodinâmica estatística permite obter grandezas como a energia de Gibbs, entalpia e entropia a partir dos resultados obtidos nos cálculos DFT. Tal ferramenta é extremamente útil na predição da espontaneidade de reações, assim como qual termo tem maior contribuição no valor da energia de Gibbs. A energia livre pode ser obtida pela diferença de energia entre os produtos e reagentes de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta G = \sum_p G_{\text{Produtos}} - \sum_r G_{\text{Reagentes}} \quad (\text{Equação 3.16})$$

onde p e r referem-se a produtos e reagentes respectivamente. A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela equação:

$$G=H-TS \quad (\text{equação 3.17})$$

onde H é a entalpia, T a temperatura absoluta e S a entropia do sistema. A entalpia pode ser definida como:

$$\Delta H=\Delta U+p\Delta V \quad (\text{Equação 3.18})$$

onde U é a energia interna, p é a pressão e V o volume.

No caso de sólidos, o termo  $\Delta V$  é a variação do volume a pressão constante, e pode ser ignorado. A 0K a energia interna é equivalente a energia eletrônica total,  $E_{El}$ , dessa forma,  $\Delta H \approx \Delta U$ . Além disso, no caso de sólidos é interessante prever propriedades que requerem o uso de diferentes valores de temperatura como, por exemplo, a temperatura da reação de desidratação, formação entre outras. Logo, para que seja possível prever essas propriedades é necessário levar em consideração a contribuição da vibração térmica da rede e a energia de ponto zero (ZPE) como demonstrado na equação 3.19.

$$H=E_{El} + \sum_{i=1}^{3N-3} \hbar \omega_i \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_b T}\right) - 1} \right] \quad (\text{Equação 3.19})$$

$$ZPE = \sum_{i=1}^{3N-3} \frac{\hbar \omega_i}{2} \quad (\text{Equação 3.20})$$

$$E_{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[ \frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_b T}\right) - 1} \right] \quad (\text{Equação 3.21})$$

no qual i é o índice do modo vibracional,  $\hbar \omega_i$  é a energia do modo vibracional i,  $k_b$  é a constante de Boltzmann. No caso de sólidos os graus de liberdade são iguais a 3N-3, onde 3

se refere aos modos de rede.

A entropia vibracional é representada por:

$$S_{vib}(T) = k_b \sum_{i=1}^{3N-3} \left[ \frac{\hbar \omega_i}{k_b T} \left( \exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_b T}\right) - 1 \right)^{-1} - \ln \left( 1 - \exp\left(\frac{-\hbar \omega_i}{k_b T}\right) \right) \right] \quad (\text{Equação 3.24})$$

Para moléculas, além da parte vibracional é necessário levar em conta o termo  $pV$  e contribuições relativas à translação e a rotação. Neste trabalho foi necessário o cálculo para moléculas não lineares, com a aproximação do gás ideal a temperatura de 298K e pressão de 1atm. À vista disso, têm-se:

$$H = E_{El} + E_{vib}(T) + E_{Rot}(T) + E_{Trans}(T) + k_b T \quad (\text{Equação 3.25})$$

$$E_{Rot}(T) = \frac{3}{2} k_b T ; \text{ para moléculas não lineares. (Equação 3.26)}$$

$$S = S_{El} + S_{vib}(T) + S_{Rot}(T) + S_{Trans}(T) \quad (\text{Equação 3.27})$$

$$S_{Rot}(T) = k_b \left[ \frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_b T}{h^2} \right) \right] + \frac{3}{2} ; \text{ para moléculas não lineares. (Equação 3.28)}$$

sendo,  $I_B$  e  $I_C$  os principais momentos de inércia e  $\sigma$  o número de simetria da molécula.

$$S_{Trans}(p, T) = k_b \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_b T}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (\text{Equação 3.29})$$

$M$  é a massa molecular (COSTA, 2011).

### 3.6.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), constitui um exemplo de interação da matéria com radiação eletromagnética, em que a energia é absorvida ou emitida segundo a condição de frequência de Bohr:

$$|\Delta E| = h\nu \text{ (Equação 3.30)}$$

sendo  $\Delta E$  a diferença de energia entre os estados final e inicial,  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência da radiação.

São os núcleos atômicos da amostra material que possuem um momento magnético que intervêm neste fenômeno. A diferença entre os níveis de energia é resultado da interação do momento magnético,  $\mu$ , do núcleo atômico com o campo magnético externo aplicado, onde a interação é dada como a componente magnética da radiação eletromagnética. Os valores de  $\Delta E$  são relativos às transições magnéticas nucleares muito pequenas e, por isso, a frequência,  $\nu$ , cai entre valores típicos das radiofrequências.

Os espectros de RMN habituais, são gráficos da probabilidade de absorção (ou emissão) de energia em função da frequência, em que importa a posição, a intensidade e a forma das bandas. Esta informação depende da natureza dos núcleos magnéticos, das características do ambiente químico em que os núcleos se encontram imersos e das relações de posição entre os núcleos da mesma molécula. Dessa forma, os núcleos magnéticos funcionam como sondas informativas da estrutura molecular (GIL, 1987).

Considerando que o núcleo se encontra praticamente em repouso em relação ao átomo como um todo, o momento angular tem origem diferente do momento angular orbital do elétron. Pode-se dizer que certos núcleos possuem um movimento de rotação em torno de um dos seus eixos: spin. Logo, o próton tem momento angular de spin. O spin nuclear é uma propriedade intrínseca de cada núcleo na matéria. Entretanto, a presença de outros núcleos nas proximidades de um dado sítio atômico produzem campos magnéticos internos que impedem que o comportamento dos estados nucleares de um determinado isótopo seja único na presença de um campo magnético externo. Essa característica define o ambiente químico de um núcleo, o que permite a espectroscopia de RMN fornecer informações estruturais da amostra analisada.

Os elétrons mais próximos do núcleo interagem com o campo magnético e produzem um campo secundário alterando a frequência de ressonância do núcleo permitindo que

diferentes frequências sejam observadas para átomos em diferentes ambientes químicos. Em experimentos de RMN, ao invés da frequência absoluta, a frequência relativa a um sinal específico de uma referência é medida. Este deslocamento relativo é chamado deslocamento químico,  $\delta$ , sendo dado por  $\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso}$ , e fornece informações sobre o ambiente químico do núcleo.

A grandeza do momento angular pode ser expressa em função do número quântico de momento angular ( $I$ ). No caso de prótons e nêutrons,  $I = 1/2$ . Nos casos em que exista mais de um próton, o momento angular de spin será dado pela resultante do momento angular, que poderá ser um número inteiro, semi-inteiro ou zero. Portanto, o número quântico de spin,  $I$ , será zero quando tanto o número de prótons, como a massa do elemento em análise forem pares como é o caso do  $O_8^{16}$ . O valor de  $I$  será inteiro, se o número de prótons for ímpar e a massa atômica for par, como por exemplo:  $N_7^{14}$ . Valores fracionados serão obtidos se a massa atômica for ímpar, sendo os valores mais comuns:  $1/2$ ,  $3/2$  e  $5/2$  (GIL, 1987).

Núcleos com valores de  $I \neq 1/2$ , apresentam momento quadrupolar, uma vez que, a sua distribuição de carga não se encontra esfericamente distribuída. A interação do quadrupolo e o ambiente eletrônico encurta o tempo de vida dos estados magnéticos de spin nuclear, o que acarreta no aparecimento de bandas largas no espectro.

O momento angular de spin nuclear é uma propriedade vetorial  $\mathbf{a}$ , no qual  $a = [I(I+1)]^{1/2} h/2\pi$ . Escolhida a direção  $z$ , além do momento angular a orientação do vetor em relação a essa direção também estará quantizada, ou seja, apenas determinadas componentes de  $a_z$  serão permitidas. Assim sendo,  $a_z = m_l h/2\pi$  com  $m_l = -I, -I+1, \dots, +I$ . Na ausência de um campo magnético externo ( $\vec{B}_{ext}$ ), os estados de spin  $\alpha$  e  $\beta$  são degenerados. Contudo, na presença de  $\vec{B}_{ext}$  os estados deixam de ser degenerados. Este efeito é conhecido como *Zeeman* nuclear. Trata-se da interação entre o campo e o momento magnético associado ao spin nuclear. O momento magnético nuclear ( $\mu$ ) é proporcional ao momento angular de spin  $\mathbf{a}$ , podendo ser escrito como  $\mu = \gamma \mathbf{a}$ , onde  $\gamma$  é a relação magnetogírica, constante para cada núcleo e positiva para a maior parte daqueles com interesse em RMN. Admitindo-se a direção do campo magnético a direção  $z$  ( $B_z = B_{ext}$ ), tem-se que a energia de interação entre  $\mu$  e  $B_{ext}$  como:

$$\begin{aligned}
 E &= -\mu B_{ext} \\
 E &= -\gamma a_z B_{ext} \\
 E &= -\gamma m_l \hbar B_{ext} \quad (\text{Equação 3.31})
 \end{aligned}$$

Utilizando-se os valores adequados de  $m_l$ , tem-se que:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_{ext} \quad (\text{Equação 3.32})$$

Aplicando-se a equação 3.32 na equação 3.30 (condição de Bohr) obtêm-se que  $\nu = |\gamma| B_{ext} / 2\pi$ . Trata-se da relação entre o campo magnético e a frequência capaz de estimular as transições entre os estados de spin consecutivos, para os núcleos de relação magnetogírica,  $\gamma$ . No decorrer do movimento de precessão,  $B_{ext}$  tende a se alinhar a  $\mu$ , sem alteração da energia de acordo com a equação:

$$\begin{aligned}
 da/dt &= \mu \times B_{ext} \\
 d\mu/dt &= \gamma \mu \times B_{ext} = -\gamma B_{ext} \times \mu \quad (\text{Equação 3.33})
 \end{aligned}$$

A equação 3.33 é semelhante a equação  $d\mu/dt = \omega_0 \times \mu$  que descreve a precessão do vetor  $\mu$  em torno de  $B_{ext}$ , com velocidade angular  $\omega_0$ , onde  $\omega_0 = -\gamma B_{ext}$ . A frequência do movimento de precessão nuclear designa-se por frequência de Larmor e é descrita como:

$$\nu_L = \omega_0 / 2\pi = \gamma B_{ext} / 2\pi \quad (\text{Equação 3.34})$$

Pela equação 3.34 é possível perceber que a frequência da radiação que satisfaz a condição de Bohr é igual à frequência da precessão nuclear. Ou seja, existem transições de spin nuclear quando a radiação eletromagnética e os spins nucleares estão em ressonância, em particular quando a frequência de variação do campo magnético é igual à frequência de precessão nuclear.

A representação da energia dos spin nucleares em experimentos de RMN é expressa pelo operador hamiltoniano. Desta maneira, o hamiltoniano de spin nuclear que descreve as

interações que definem a posição e a forma da linha espectral pode ser decomposta em uma soma de várias interações e assume a seguinte forma:

$$H_{RMN} = H_z + H_{RF} + H_D + H_{CS} + H_Q \text{ (Equação 3.35)}$$

sendo  $H_z$  a interação de *Zeeman*, que representa o acoplamento do momento magnético nuclear com o campo magnético externo. O efeito *Zeeman* é a base da espectroscopia de RMN. A interação de radiofrequência,  $H_{RF}$ , é responsável pelo efeito de indução das transições entre os estados  $\alpha \rightarrow \beta$ , com probabilidades por unidade de tempo.  $H_D$  a interação dipolar, representa o acoplamento entre os spin nucleares através de seus momentos dipolares magnéticos.  $H_{CS}$  é interação de deslocamento químico, e é o efeito da blindagem magnética que os elétrons ao redor do núcleo de interesse produzem, e a interação quadrupolar,  $H_Q$ , é o resultado do acoplamento dipolar com um núcleo que apresenta número quântico de spin maior que 1/2.

As interações de *Zeeman* e de radiofrequência são consideradas interações externas, dado que são definidas pelos campos magnéticos estáticos. A primeira é gerada pelo magneto supercondutor, enquanto que a segunda pelas bobinas onde é inserida a amostra. As demais interações são consideradas internas já que estão associadas as características microscópicas da amostra (SILVA, 2005).

A densidade eletrônica local tem considerável influência no grau de blindagem de um dado núcleo, permitindo que diferentes ambientes químicos sejam distinguidos com base nas diferentes frequências de precessão decorrente de inúmeros campos magnéticos experimentados por aqueles ambientes. O tensor de blindagem ( $\sigma$ ) pode ser escrito como uma matriz 3x3 dependente da orientação do ambiente nuclear. Admitindo-se que o campo magnético externo está orientado ao longo da direção z, pode-se escrever:

$$\begin{bmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ B_{ext} \end{bmatrix} \text{ (Equação 3.36)}$$

O tensor de blindagem é um tensor antissimétrico que pode ser dividido em uma componente simétrica e outra antissimétrica. Todavia, apenas a parte simétrica do tensor faz

parte da componente observável, sendo a parte assimétrica quase impossível de detectar nos sistemas reais. É possível, adotar um sistema de coordenadas cartesianas com origem na posição nuclear  $r$ , na qual o tensor seja diagonal. A parte simétrica do tensor pode ser diagonalizada no seu próprio eixo de referência principal, PAS (*principal axis system*) sendo reescrita como:

$$\sigma_{PAS} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \text{ (Equação 3.37)}$$

Os elementos da diagonal são as componentes principais do tensor de blindagem, sendo convencionado que:  $\sigma_{xx} < \sigma_{yy} < \sigma_{zz}$ . A blindagem química isotrópica é definida como o traço do tensor de blindagem:

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \text{ (Equação 3.38)}$$

A partir da manipulação matemática das componentes do tensor de blindagem é possível obter o parâmetro de anisotropia,  $\Delta\sigma_{aniso}$ , e o parâmetro de assimetria da blindagem química ( $\eta$ ). Esses parâmetros são responsáveis pelo alargamento dos espectros de RMN do estado sólido (FONSECA, 2017).

O método GIPAW (*Gauge-Including Projector Augmented-Wave*) permite o cálculo *ab initio* das propriedades de ressonância magnética nuclear (RMN). Esse método é capaz de fornecer a resposta dos elétrons da estrutura cristalina quando um campo magnético uniforme externo é aplicado. Todavia, para o cálculo de propriedades relacionadas a RMN os detalhes da estrutura próxima ao núcleo são de fundamental importância. Para contornar o problema, aplica-se à simetria translacional dos cristais, ondas planas e pseudopotenciais do tipo PAW (*Plane Augmented-Wave*), que permitem a reconstrução da função de onda de todos os elétrons de forma correta a partir de seus pseudos equivalentes (HARRIS, 2007; FERREIRA, 2013).

### 3.6.3 Diferença de densidade de carga



A densidade de carga ou distribuição da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  é uma propriedade classificada como local, ou seja, é definida para cada ponto no espaço determinado pelo vetor  $\vec{r}$  e está relacionada com a função de onda gerada nos cálculos de estrutura eletrônica:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (\text{Equação 3.39})$$

onde  $e$  é a carga do elétron, e  $\psi_{n\vec{k}}$  é a função de onda da  $n$ -ésima banda.

Os estudos de diferença de carga nessa dissertação foram feitos a partir do pós-processamento dos cálculos de otimização de geometria para os HDL com diferentes ânions intercalados. O cálculo para diferença de densidade eletrônica segue da equação:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{HDL} - [\rho(\vec{r})_{Lamela} + \rho(\vec{r})_{Anion}] \quad (\text{Equação 3.40})$$

Todos os pontos foram calculados para um *isovalue* de 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. Regiões com  $\Delta\rho(\vec{r}) \geq 0,003$  apresentam coloração avermelhada, enquanto que aquelas com  $\Delta\rho(\vec{r}) \leq 0,003$  coloração azul. Sendo assim, é possível avaliar as modificações sofridas pela densidade eletrônica em virtude do ânion da região interlamelar.

### 3.6.4 Densidade de Estados Projetada

A densidade de estados, DOS (*Density of States*) é uma função que define o número de estados de um elétron por unidade de energia. Dentro de um intervalo  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ , a densidade de estados é a soma de todos os estados que podem ser ocupados dentro deste intervalo de energia:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) d\vec{k} \quad (\text{Equação 3.41})$$

onde,  $i$  é o índice da banda analisada,  $\delta$  é uma função gaussiana  $\varepsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham. O número 2 refere-se a degenerescência dos estados eletrônicos devido ao spin e a integral aproxima a soma de todos os vetores  $\vec{k}$  da Zona de Brillouin.

No caso da densidade de estados projetada, pDOS (*Projected Density of States*) a contribuição da energia é separada de acordo com o momento angular dos estados:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \langle \psi_{i l_m} | \psi_i \rangle d\vec{k} \quad (\text{Equação 3.42})$$

sendo  $\psi_i$  a função de onda de Kohn-Sham projetada sobre um conjunto de funções de onda atômicas  $\psi_{i l_m}$ ,  $i$  é o índice correspondente ao sítio atômico e  $l_m$  é a componente do momento angular do orbital atômico de projeção (ASHCROFT, 1976).

Esta grandeza permite analisar a basicidade e acidez de Lewis de um material. Quanto maior a densidade de estados próxima ao nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), ou seja, maior a probabilidade do material doar elétrons. Por outro lado, o mais ácido será aquele que possuir densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, isto é, maior a probabilidade de receber elétrons.

Para uma descrição mais precisa da densidade de estados os cálculos apresentados nessa dissertação foram realizados com uma amostragem de pontos  $\vec{k}$  igual a  $8 \times 8 \times 8$  de forma a se obter uma melhor convergência na função de onda e na energia dos estados.

## 4 SUMÁRIO DA METODOLOGIA ADOTADA

O trabalho foi desenvolvido com o pacote *Quantum Espresso* (BARONI, 2001, GIANNOZZI, 2009). Trata-se de um software livre distribuído sobre a licença pública geral GPL (*General Public License*), cujo programa principal *Pwscf* (*Plane-waves self consistent field*) permite calcular a energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicas. Este pacote é baseado na teoria do funcional da densidade (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965) e utiliza condições de contorno periódicas, pseudopotenciais e um conjunto de base de autofunções dadas por onda planas (PAYNE, 1992). Foram utilizados pseudopotenciais ultrasuaves de acordo com o método Vanderbilt para todos os átomos (VANDERBILT, 1990).

Inicialmente foram realizados testes de energia de corte e amostragem de pontos  $\vec{k}$  no espaço recíproco para a estrutura do Li-Al-Cl. A função de onda foi expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima de 40 Ry. Todas as estruturas deste trabalho foram encontradas pela minimização da energia e das forças nos átomos, com um critério de convergência de  $10^{-8}$  Ry e  $10^{-4}$  Ry/Bohr, respectivamente. A amostragem de pontos  $k$  na zona de Brillouin foi escolhida conforme o critério de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) sendo  $3 \times 4 \times 4$  para as células duplicadas em relação ao eixo  $x$ , e  $4 \times 4 \times 4$  para as demais estruturas. Em seguida as estruturas com os diferentes ânions foram construídas a partir da estrutura do Li-Al-Cl.

O cálculo da molécula de água no estado gasoso utilizou uma caixa  $20 \times 20 \times 20$  Bohr para que as imagens periódicas não interagissem entre si.

Os difratogramas de raios X simulados foram obtidos pelo programa cristalográfico Mercury® distribuído gratuitamente por *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) (MACRAE, 2008). O espectro vibracional foi obtido por meio de um programa que utiliza os modos vibracionais das frequências de fônons obtidas pelo pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009).

O método GIPAW foi utilizado para calcular a blindagem química isotrópica ( $\sigma_{iso}$ ) para os núcleos de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^7\text{Li}$  e  $^6\text{Li}$ . O deslocamento químico isotrópico é obtido a partir da blindagem isotrópica por meio da relação:  $\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso}$ , em que  $\sigma_{ref}$  é a blindagem isotrópica de referência. Os deslocamentos químicos encontrados experimentalmente

normalmente são obtidos em relação às amostras de referência, tais como, o TMS para o  $^{29}\text{Si}$ ,  $\text{LiCl}_{(\text{aq})}$  para  $^7\text{Li}$  e  $^6\text{Li}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}_{(\text{aq})}$  para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$  etc. Portanto para realizarmos a comparação dos deslocamentos químicos simulados e experimentais, no caso do RMN de  $^{27}\text{Al}$  a  $\alpha$ -alumina foi usada como referência externa e os deslocamentos químicos isotópicos foram obtidos por meio da equação 4.1.

$$\delta_{\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}}(\text{HDL}) = \left[ \sigma_{\text{ref}}(\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3) - \sigma_{\text{iso}}(\text{HDL}) \right] + \delta_{\text{exp}}^{\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}}(\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3)$$

(Equação 4.1)

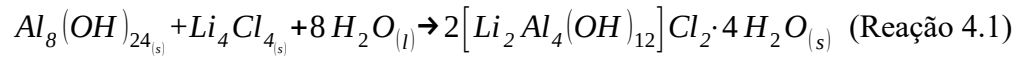
em que  $\delta_{\text{exp}}^{\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}}(\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3)$  é o deslocamento químico experimental da  $\alpha$ -alumina com relação ao alumínio hexa hidratado ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ), a referência primária. Tal procedimento é necessário devido a inviabilidade do cálculo de sistemas aquosos. O deslocamento químico de  $^{27}\text{Al}$  da  $\alpha$ -alumina com relação à referência primária mencionada é 13,5 ppm (Mackenzie, 1999), essa aproximação já foi usada acuradamente por Ferreira, *et al.* (2011) e Fonseca *et al.* (2016). O escalonamento feito permite a comparação direta com o valor experimental. Em relação aos núcleos de lítio ( $^6\text{Li}$  e  $^7\text{Li}$ ) foi utilizado o cloreto de lítio e os deslocamentos químicos isotópicos foram obtidos por meio da equação 4.2:

$$\delta_{\text{LiCl}_{(s)}}^{\text{LiCl}_{(\text{aq})}}(\text{HDL}) = \left[ \sigma_{\text{ref}}(\text{LiCl}_{(s)}) - \sigma_{\text{iso}}(\text{HDL}) \right] + \delta_{\text{exp}}^{\text{LiCl}_{(\text{aq})}}(\text{LiCl}_{(s)}) \quad (\text{equação 4.2})$$

onde,  $\delta_{\text{exp}}^{\text{LiCl}_{(\text{aq})}}(\text{LiCl}_{(s)})$  é o deslocamento químico experimental do cloreto de lítio sólido com relação à referência primária,  $\text{LiCl}$  aquoso sendo de -1,10 ppm para o núcleo de  $^6\text{Li}$  e -1,06 ppm para o o núcleo de  $^7\text{Li}$  (HOU, 2001).

Os espectros de RMNES para os núcleos de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^6\text{Li}$  e  $^7\text{Li}$  foram simulados utilizando tanto a frequência de Larmor experimental no campo de 17,6 T, bem como a frequência no campo de 7,04 T, referente ao equipamento disponível no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. Funções de onda do tipo Lorentzianas com alargamento de 400Hz foram utilizadas para obter a melhor comparação com o perfil da curva experimental. Os espectros simulados foram construídos usando o programa *Quadfit* (KEMP, 2009).

A energia de reação proposta para a formação do HDL Li-Al-Cl foi a seguinte (reação 4.1):



é necessário levar em conta a transição da água no estado gasoso para o estado líquido por meio da equação:  $H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ . Da mesma forma, foi levado em consideração a energia de solvatação do cloreto de lítio de acordo com a reação:  $LiCl_{(s)} \rightarrow Li^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ .

Assumindo o equilíbrio termodinâmico da reação 4.1, as energias podem ser obtidas pela equação 4.3:

$$\Delta E = \frac{\left( \sum E_{\text{Produtos}} - \sum E_{\text{Reagentes}} + \Delta E_{(Cond.)} + \Delta E_{(Solv.)} + \Delta E_{ZPE} \right)}{(n_{Al} + n_{Li})} \quad (\text{Equação 4.3})$$

A análise gráfica do pDOS foi realizada no intuito de verificar se a alteração do ânion interlamelar altera a acidez e basicidade dos sítios, em outras palavras, se o sítio mais básico e mais ácido permanecem os mesmos, indiferente do ânion intercalado.

Todas as figuras de estruturas e de diferença de densidade de carga foram geradas pelo pacote gráfico XCRYSDEN (KOKALJ, 1999).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um importante aspecto na síntese dos HDL está relacionado com a natureza dos cátions na fórmula  $[M_{1-x}^{+2} M_x^{+3}]^{+x} A_{x/m}^{-m} \cdot nH_2O$ . Uma vez que a preparação de um novo composto é baseada na substituição isomórfica parcial dos íons divalentes por trivalentes, a diferença entre os raios não deve ser muito grande. É descrito na literatura, uma segunda família de HDL formada por cátions monovalentes e trivalentes estruturalmente relacionada à gibbsita,  $(Al(OH)_3)$ . O tratamento do hidróxido de alumínio com sais de lítio em meio aquoso permite a formação de um HDL de fórmula incomum:  $[LiAl_2(OH)_6]_m A \cdot nH_2O$ , já que um exemplo típico desse tipo de material é formado por cátions divalentes e trivalentes.

Assim sendo, a estratégia inicial consistiu em investigar a estrutura do hidróxido de alumínio,  $(Al(OH)_3)$ , a fim de proporcionar um maior entendimento desses HDL de maior complexidade. Logo, o passo inicial desse trabalho foi a simulação da estrutura da gibbsita com base nos dados cristalográficos disponíveis no site *Mincryst* (MINCRYST, 1987).

Alguns funcionais foram testados no intuito de verificar aquele que melhor descrevesse a estrutura analisada. Optou-se por utilizar os funcionais de troca e correlação do tipo PBE (*Perdew, Burke and Ernzerhof*) e pseudopotenciais do tipo Vanderbilt *ultrasoft* para descrever os elétrons internos e o núcleo (PERDEW, 1992). Os cálculos de otimização de geometria forneceram os parâmetros minimizados, gerando uma célula unitária compatível com a experimental (WEDDE, 1974) conforme mostrado na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros de rede da Gibbsita-  $(Al(OH)_3)$ .

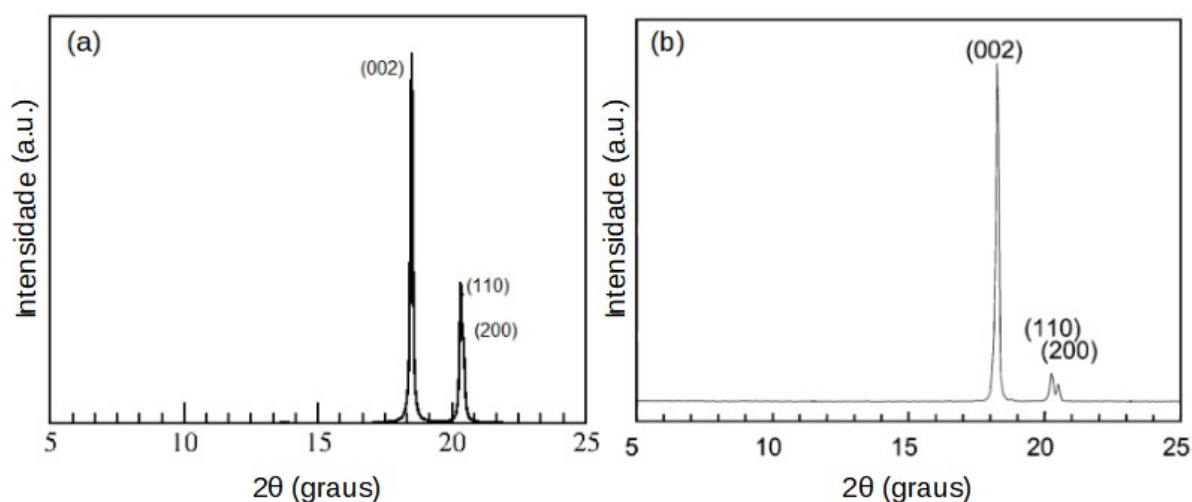
	Experimental	Simulado	Erro (%)
$a/\text{Å}$	8,68	8,68	0,00
$b/\text{Å}$	5,08	5,05	0,46
$c/\text{Å}$	9,74	9,59	1,46
$\alpha(^{\circ})$	94,54	92,24	2,50
$\beta(^{\circ})$	90,00	90,00	0,00
$\gamma(^{\circ})$	90,00	90,00	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

O difratograma de raios X de policristais foi simulado a fim de validar o modelo construído. O difratograma foi tratado com o programa cristalográfico Mercury®, distribuído gratuitamente por *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC). Tal programa foi escolhido por ser gratuito, funcionar offline e ler arquivos em formato CIF. As informações mínimas necessárias para a simulação do espectro são: os parâmetros da célula unitária, o grupo espacial e as coordenadas reduzidas dos átomos, bem como seus respectivos símbolos presentes na unidade assimétrica. No caso das coordenadas, elas foram obtidas a partir do arquivo de saída do cálculo de otimização de geometria. De posse dessas informações o programa calcula o difratograma de raios X.

Na figura 5.1 é possível observar o espectro simulado para a estrutura da gibbsita. Os principais picos da estrutura são o (002), (110) e (200) que possuem respectivamente, valores de  $2\theta$  iguais a  $18,52^\circ$ ;  $20,34^\circ$  e  $20,43^\circ$ . Os valores obtidos se encontram em bom acordo com o difratograma experimental descrito por Tarasov, *et al.*(TARASOV, 2004). O bom acordo é dado pela posição relativa dos picos.

Figura 5.1 : Difratogramas da estrutura da Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (a) Simulado , (b) Experimental



Fonte: (a) Elaborado pelo autor (2019). (b) Adaptado de Tarasov *et al* (TARASOV, 2004).

A boa concordância entre o modelo teórico e experimental é de suma importância, uma vez que, a incorporação dos íons lítio nas vacâncias octaédricas da estrutura da gibbsita

gera as lamelas características do  $[LiAl_2(OH)_6]_m \cdot nH_2O$ . Esta aproximação foi usada como ponto de partida para a construção do modelo estrutural do Li-Al-Cl.

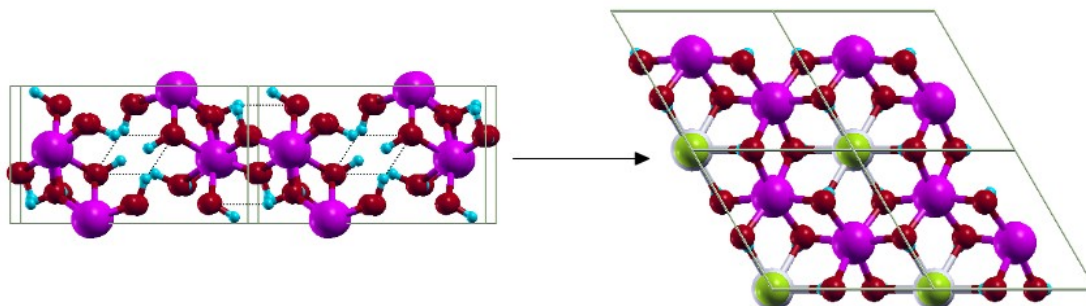
### 5.1 AVALIAÇÃO ESTRUTURAL.

Com a estrutura do hidróxido de alumínio bem definida, propôs-se a estrutura do HDL. Como dito anteriormente, um aspecto importante na síntese do hidróxido duplo é o tamanho dos cátions. Os íons  $Al^{3+}$  e  $Li^+$  tem raios muito próximos: 0,61 e 0,68 Å, respectivamente, enquanto que o diâmetro do sítio octaédrico da gibbsita é da ordem de 1,36 Å. Logo, é possível inserção os íons lítio nas vacâncias octaédricas das lamelas da gibbsita sem gerar grandes deformações. No que concerne a cátions que possuem raios maiores, por exemplo,  $K^+$  (0,98 Å) a inserção do íon nas lamelas da gibbsita levaria a um provável rompimento da lamela. Dado que o maior número de publicações disponíveis na literatura reporta a síntese dessa família de HDL a partir da intercalação do sal cloreto de lítio (LiCl), optou-se por usá-lo na simulação.

O teste inicial baseou-se em uma fração molar de cátions monovalentes por trivalentes igual a 0,33, ou seja, todas as vacâncias disponíveis da estrutura inicial da gibbsita foram ocupadas pelos íons  $Li^+$  provenientes do sal. É possível propor estruturas com concentrações menores de lítio. O HDL com composições deficientes de íons  $Li^+$  permite a dopagem da lamela com diferentes átomos como é o caso do Fe, estudado por Wu *et al.* (WU, 2019).

Figura 5.2 Intercalação do LiCl.

(Al – roxo, O – Vermelho, H – Azul, Cl – Verde, Li – Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).



O cálculo de otimização de geometria do primeiro modelo para o HDL Li-Al-Cl foi feito a partir da estrutura do  $(Al(OH)_3)$  previamente construída. Neste modelo inicial, os íons lítio foram posicionados nas vacâncias do hidróxido, enquanto que os ânions cloreto no espaço interlamelar, a meia distância das lamelas alinhado aos cátions monovalentes como pode ser observado na figura 5.2.

O cálculo de otimização de geometria da estrutura levou à quebra das ligações de hidrogênio da mesma lamela e um enfraquecimento daquelas de lamelas diferentes, de forma a minimizar a repulsão entre os íons  $Li^+$  e os prótons das hidroxilas, como descrito pela literatura (ISUPOV, 1999). Da mesma forma, as hidroxilas sofreram rotações promovendo uma repulsão adicional entre as lamelas do hidróxido e conseqüentemente um maior espaçamento entre as lamelas.

A estrutura do HDL obtida neste primeiro cálculo continha 64 átomos no total. Foi observado que a célula gerada diretamente da intercalação na gibbsita embora não reportasse os parâmetros de rede, continha a simetria descrita para essa família de hidróxidos. Dado que do ponto de vista computacional deve-se utilizar a menor célula unitária possível, o desafio passou a ser a proposição de um modelo que fosse capaz de descrever bem a estrutura lamelar do HDL, o comportamento dos ânions e que reproduzisse a simetria do material.

Foi construído um novo modelo para o HDL por meio dos dados cristalográficos disponíveis na literatura (BESSERGUENEV, 1997). A estrutura cristalina do Li-Al-Cl resolvida por Besserguenev *et al.*, pertence ao sistema cristalino hexagonal e ao grupo espacial  $P6_3/mcm$ . A estrutura proposta apresenta 32 átomos em contrapartida aos 64 obtidos na primeira estrutura testada.

Tabela 5.2: Parâmetros de rede do HDL-Li-Al-Cl

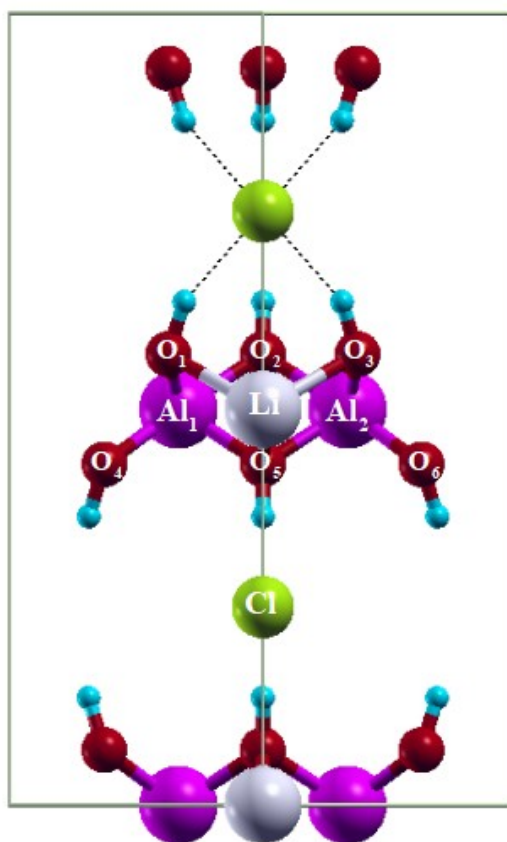
	Experimental	Simulado	Erro (%)
$a/\text{Å}$	5,10	5,19	1,80
$b/\text{Å}$	5,10	5,19	1,80
$c/\text{Å}$	14,30	14,05	1,81
$\alpha(^{\circ})$	90,00	90,00	0,00
$\beta(^{\circ})$	90,00	90,00	0,00
$\gamma(^{\circ})$	120,00	120,00	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

As posições atômicas e os vetores de rede foram relaxados durante o cálculo de otimização de geometria. A tabela 5.2 mostra um comparativo entre os resultados encontrados na simulação e os dados experimentais. Observa-se que os parâmetros encontrados têm erros menores que 2%, mostrando que o modelo é robusto o bastante para ser usado como referência para as demais estruturas.

Figura 5.3: Estrutura do HDL Li-Al-Cl.

(Al – roxo, O– Vermelho, H– Azul, Cl – Verde, Li- Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

As principais distâncias e ângulos de ligação do Li-Al-Cl estão apresentadas na tabela 5.3 de acordo com as definições apresentadas na figura 5.3. Pode-se perceber que após a otimização de geometria, a estrutura apresentou parâmetros geométricos condizentes com o experimental.

Tabela 5.3: Distâncias de ligação e ângulos mais importantes do HDL-Li-Al-Cl

	Experimental	Simulado	Erro (%)
Al <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,89	1,91	1,06
Al <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1,89	1,91	1,06
Al <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	1,89	1,91	1,06
Al <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	1,89	1,91	1,06
Al <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	1,89	1,91	1,06
Al <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	1,89	1,91	1,06
Li <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	2,1	2,18	3,85
Li <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2,1	2,18	3,85
Li <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	2,1	2,18	3,85
O <sub>1</sub> -Li <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	100,62	101,2	0,58
O <sub>1</sub> -Li <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	79,38	78,76	0,78
O <sub>3</sub> -Li <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	79,38	78,76	0,78
O <sub>1</sub> -Al <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	77,53	76,45	1,39
O <sub>1</sub> -Al <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	96,4	95,92	0,49
O <sub>1</sub> -Al <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	90,22	92,68	2,72
O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	171,51	169,06	1,43

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A tabela 5.3 mostra que as distâncias de ligação entre os átomos de alumínio e oxigênio estão na ordem de 1,90 Å, enquanto que para os átomos de lítio na ordem de 2,10-2,20 Å. Essa curta distância de ligação faz com que o material se mantenha coeso e aumente a estabilidade do material. As ligações de hidrogênio formadas entre os ânions Cl<sup>-</sup> e os hidrogênios das hidroxilas das lamelas mostraram comprimentos de aproximadamente 2,28 Å, ao mesmo tempo que o valor experimental é de 2,30 Å. O ângulo formado por essas ligações é de 138,4° e 89,61°. A literatura reporta que ligações de hidrogênio com ordem de grandeza na faixa de 2,2-3,2 Å e ângulos na faixa de 90-150° são tidas como fracas (STEED, 2007). Esse resultado vai de encontro com o descrito por Wu *et al.* (WU, 2019), que diz que as interações entre as lamelas são fracas resultando em distâncias interlamelares flexíveis sendo indicativo de barreiras cinéticas moderadas para reações de intercalação.

Com o modelo inicial bem definido foram construídas as células com os demais ânions da série de Miyata (MIYATA, 1983), foco desse estudo. Os resultados obtidos para os cálculos de otimização de geometria foram sumarizados na tabela 5.4. Todos os ânions intercalados apresentam o mesmo comportamento do material de partida, ficando localizados nas bordas das células unitárias, a meia distância das lamelas, nos sítios trigonais. Ou seja,

todos os ânions ficam alinhados aos átomos de lítio localizados nas lamelas. No caso dos oxianions como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  os átomos centrais dos ânions ficam alinhados ao cátion  $\text{Li}^+$ , enquanto os átomos de oxigênio formam ligações de hidrogênio com as hidroxilas da lamela.

Tabela 5.4: Parâmetros de rede dos HDL-Li-Al-A

$A^m$	$\text{F}^-$	$\text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{I}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$a/\text{Å}$	5,15	5,16	10,32	5,19	5,19	5,19	5,20	10,35
$c/\text{Å}$	12,2	12,53	13,85	14,05	14,76	14,83	15,77	16,66
$\alpha(^{\circ})$	90,00	89,98	89,92	90,00	90,00	90,01	90,00	89,80
$\beta(^{\circ})$	89,99	90,15	90,15	90,00	90,00	90,00	90,00	91,66
$\gamma(^{\circ})$	120,00	120,00	120,30	119,99	120,00	119,99	119,99	120,23

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os valores mostrados na tabela 5.4 são similares aos valores calculados por Hou, *et al* (HOU, 2017). Para as células intercaladas com os ânions  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ , os valores encontrados apresentaram erros menores do que 3% quando comparados aos experimentais propostos por Besserguenev *et. al* (BESSERGUENEV, 1997).

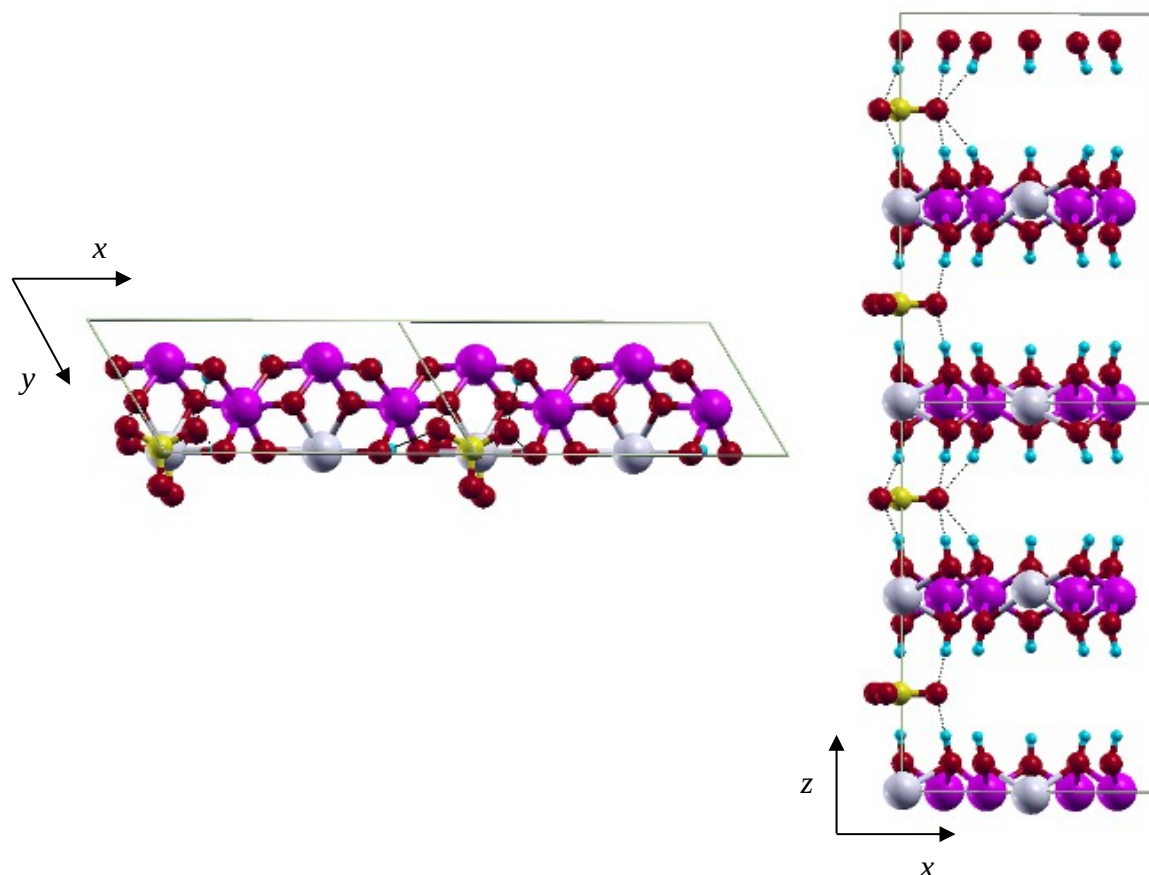
É possível observar na tabela que o parâmetro cristalográfico  $a$  permanece aproximadamente constante para todos os ânions monovalentes intercalados, ou seja, a simetria hexagonal do cristal não sofre alterações com as trocas aniônicas. No caso da intercalação dos ânions divalentes, devido ao balanço de cargas, foi necessário duplicar a mesma na direção  $x$  ou na direção  $y$ , visto que, no sistema hexagonal os parâmetros cristalográficos  $a$  e  $b$  são iguais, conforme a figura 5.4. Optou-se pela propagação em  $x$  por preferência da autora. A propagação foi feita no programa *Solid State Toolkit* (SST) desenvolvido no próprio grupo de pesquisa. Trata-se de um programa que gera uma estrutura a partir de um CIF ou de dados cristalográficos obtidos no site do *Mincryst*.

O espaçamento basal dos diferentes modelos sofre um aumento significativo quando analisamos a estrutura com o menor valor, Li-Al-F, (12,20 Å) e a de maior valor, Li-Al-SO<sub>4</sub>, (16,66 Å). A dilatação sofrida é da ordem de 36%. Esse resultado confirma a propriedade de intercalação desses compostos sem romper as suas estruturas. Ou seja, é possível por meio de reações de troca iônica expandir a região interlamelar de forma a acomodar estruturas

volumosas como fármacos, materiais híbridos e bio-híbridos. Trata-se de uma das propriedades mais importantes desse material tendo grande aplicabilidade na indústria farmacêutica.

Figura 5.4: Estrutura do HDL Li-Al-CO<sub>3</sub>.

(Al – roxo, O – Vermelho, H – Azul, C – Amarelo, Li – Branco)



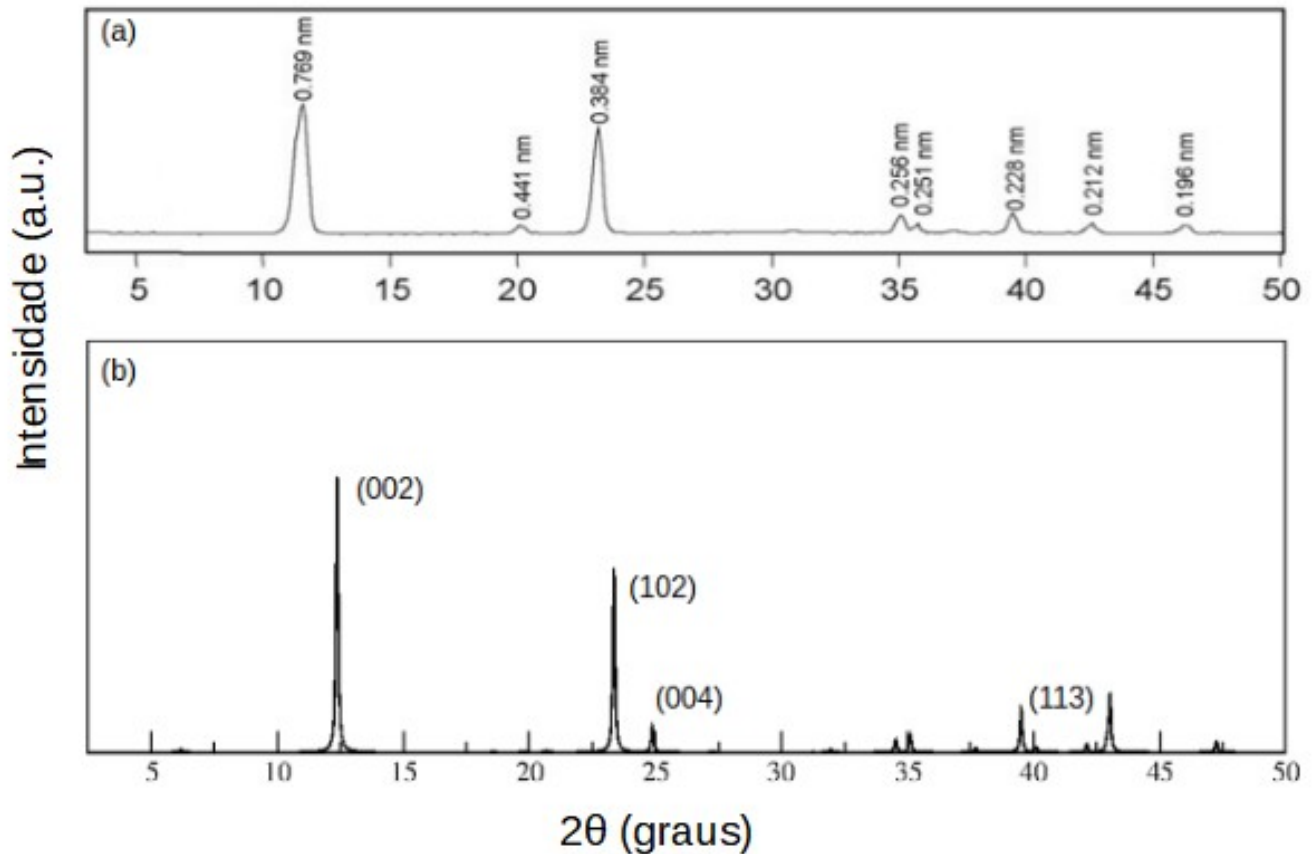
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

### 5.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para os HDL Li-Al-A foram simulados a fim de validar as estruturas propostas. Assim como para a estrutura da Gibbsita, o difratograma foi tratado com o programa cristalográfico Mercury<sup>®</sup>. Uma vez que o HDL de Li-Al-Cl foi usado como modelo de partida para a construção dos demais, o DRX simulado para essa estrutura foi confrontado com o experimental.

Figura 5.5: Difratoograma da estrutura do HDL Li-Al-Cl

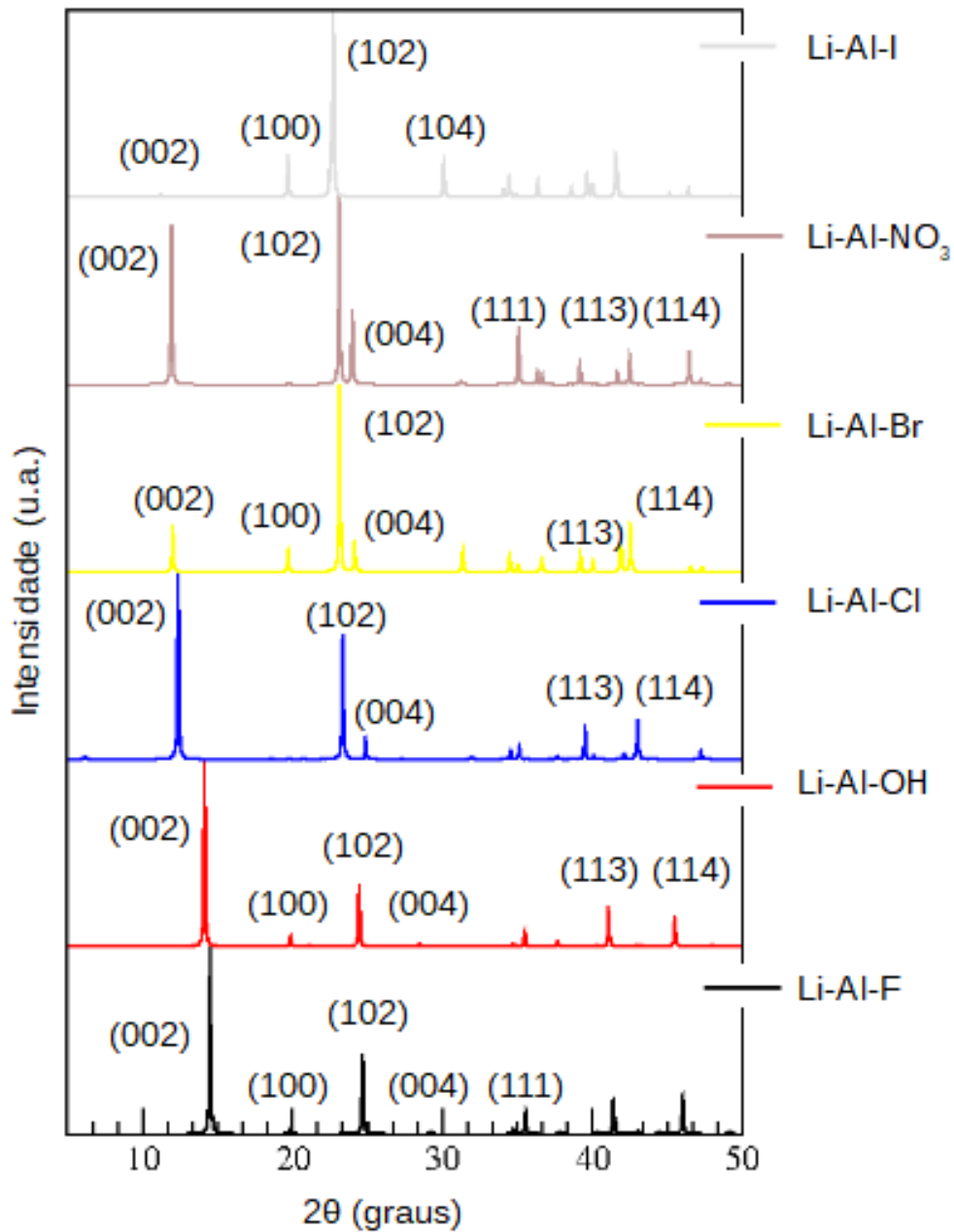
(a) Experimental e (b) Simulado.



Fonte: (a) Adaptado de Wang *et. al* (2007), (b) Elaborado pelo autor (2019).

Observa-se pela figura 5.5 que as posições dos principais picos da estrutura simulada estão na mesma região de  $2\theta$  dos encontrados no DRX experimental (WANG, 2007). Além disso, o perfil dos dois espectros é bastante semelhante, sugerindo que o modelo construído é capaz de descrever de forma acurada a estrutura obtida experimentalmente. A série de reflexões intensas  $00l$  ( $002$ ), característica desse tipo de sólido lamelar é observado em regiões de baixo theta ( $2\theta \leq 30^\circ$ ). Este pico se mantém da estrutura inicial, sendo deslocado para regiões de menores  $2\theta$  (12,567), enquanto que os demais picos observados na estrutura da gibbsita ( $110$ ) e ( $200$ ) não o são.

Figura 5.6: Difratomogramas simulados dos HDL Li-Al-A, onde A são os ânions monovalentes.



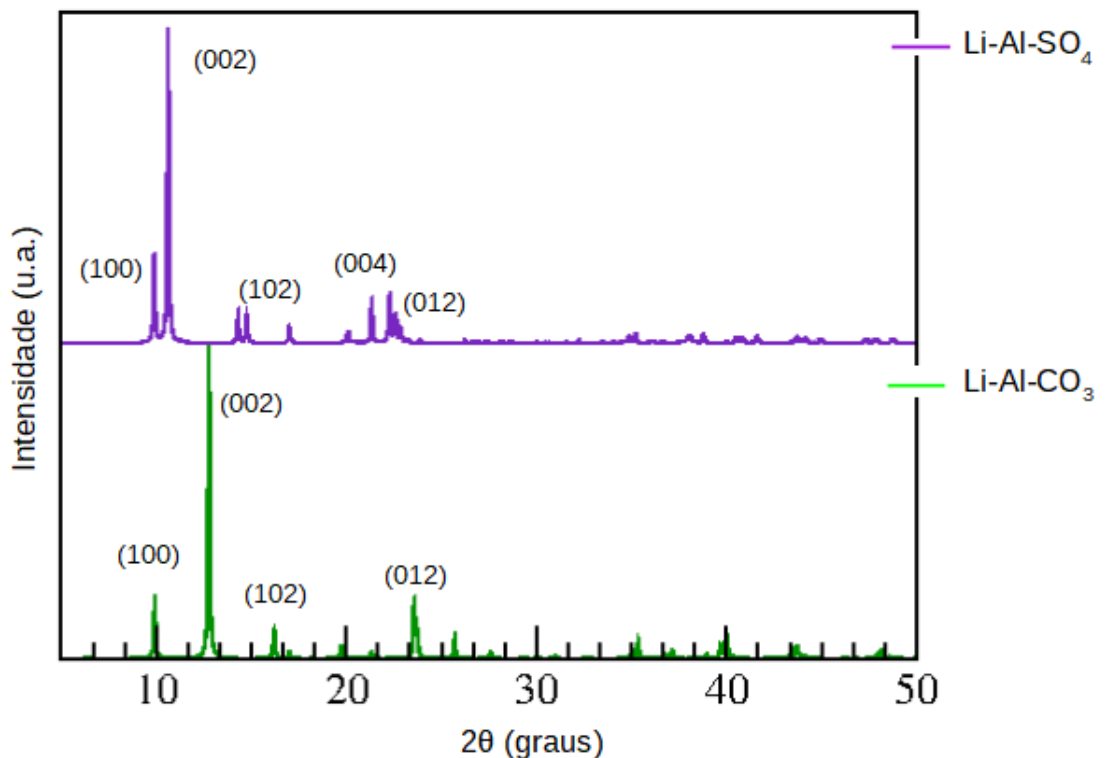
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Todas as estruturas da figura 5.6 apresentam simetria hexagonal. Os principais picos encontrados para as estruturas com o ânion monovalente no espaço interlamelar foram indexados e mostrados na figura 5.6. É possível observar um deslocamento do pico (002) em

função das diferentes espécies. Quanto maior o espaçamento basal da estrutura mais deslocado para regiões de baixo  $2\theta$  o pico estará. No caso dos ânions monovalentes, a estrutura com maior parâmetro  $c$  é o Li-Al-I, enquanto que a menor é o Li-Al-F.

Assim como no caso do modelo que possui o íon cloreto como ânion interlamelar, apenas o pico referente a estrutura lamelar presente na estrutura da gibbsita se mantém nas estruturas. Uma vez que as estruturas mostram grande similaridade no padrão do espectro, apresentando em grande parte os mesmos picos, a distinção entre as diferentes estruturas pode ser feita pela intensidade dos picos relativos. Nos difratogramas de raios X de pó (DRX), a intensidade depende tanto da distribuição dos cátions na lamela, quanto da posição dos íons hidroxila. No caso dos HDL Li-Al-Br e Li-Al-I, a estrutura não apresenta ligações de hidrogênio entre o ânion interlamelar e as hidroxilas da lamela e os difratogramas simulados retratam picos de baixa intensidade.

Figura 5.7: Difratoograma das estruturas do HDL Li-Al-A, onde A são os ânions divalentes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).



No caso dos ânions divalentes, como citado anteriormente, foi necessário duplicar o eixo  $x$  para o balanço de cargas. Essas estruturas apresentam simetria cristalina monoclinica, ao contrário das estruturas com os demais ânions que são hexagonais. Nesses modelos o pico (100) se apresenta mais deslocado para regiões de baixo  $2\theta$  e com maior intensidade, sugerindo a mudança de simetria das estruturas com  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  como ânion interlamelar, como pode ser observado na figura 5.7.

Assim como para os ânions monovalentes o pico (002) se encontra mais deslocado quanto maior o espaçamento basal. A estrutura com  $\text{SO}_4^{2-}$  intercalado apresenta o pico em  $10,65^\circ$ , enquanto que no caso do  $\text{CO}_3^{2-}$  o mesmo se encontra em  $13,17^\circ$ .

### 5.1.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis vibracionais. Os modos de vibração podem ser divididos em dois grupos principais: deformação axial (estiramento) que envolve a alteração do comprimento de ligação e a deformação angular (flexão) que promove a alteração do ângulo de ligação. No presente trabalho a espectroscopia do infravermelho foi utilizada para validação dos modelos construídos. Para tanto, foi verificado os modos de vibração dos diferentes ânions intercalados e o modo vibracional das ligações M-OH.

No caso dos HDL com halogênio como ânion interlamelar (A=  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ) os espectros podem ser vistos na figura 5.8. Todas os modelos apresentaram o mesmo perfil e os principais modos de absorção estão descritos na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Números de onda dos principais modos de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as estruturas

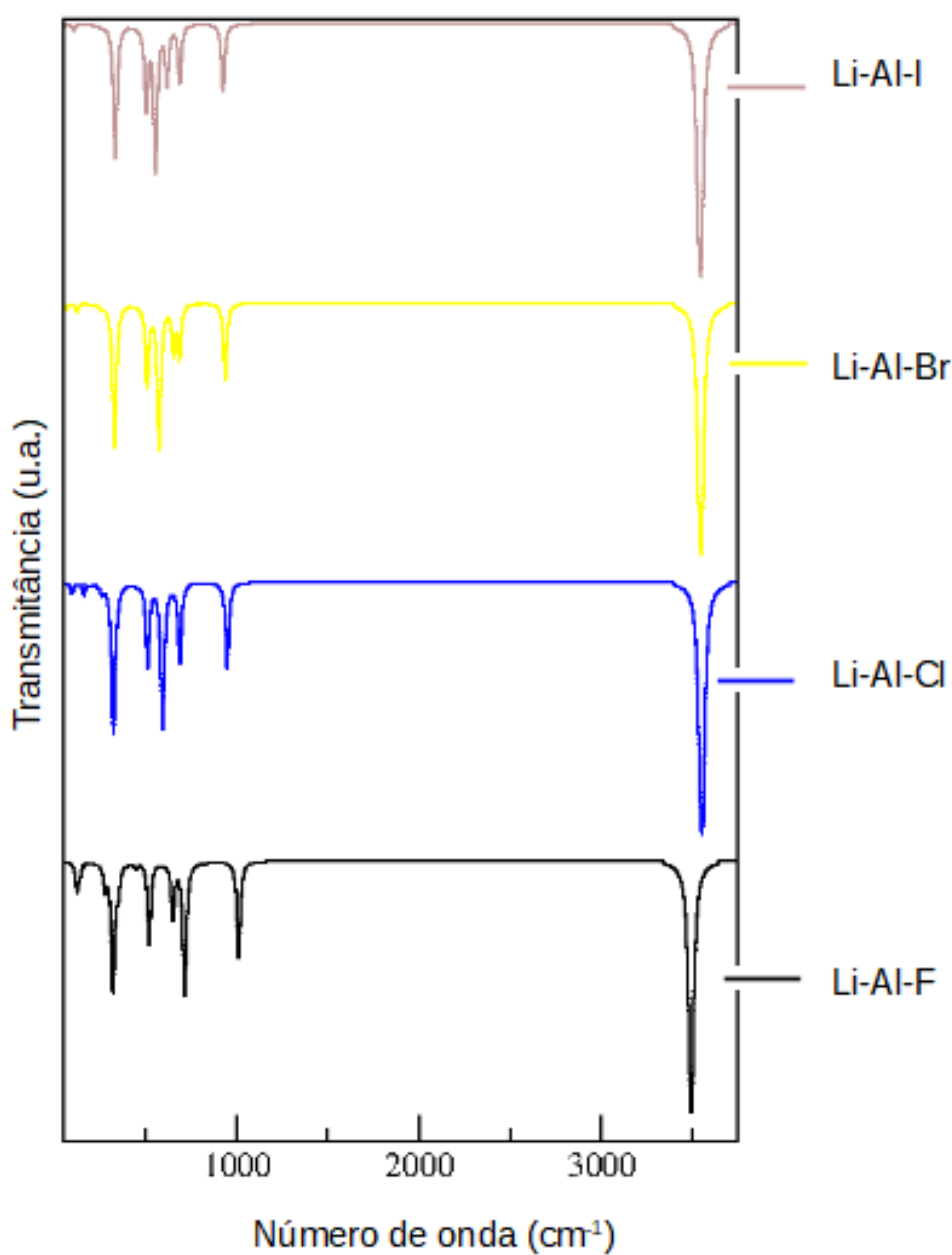
Li-Al-A, onde A =  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ .

Atribuições	Li-Al-F	Li-Al-Cl	Li-Al-Br	Li-Al-I
$\nu$ (OH)	3492	3543	3545	3539
$\gamma$ Al-OH	1011	941	926	925
$\delta$ (Al-OH)	716	675	687	673
$\delta$ (Al-O)	520	509	503	551

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

As bandas na região de 1011 e 925  $\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas a deformação angular de média intensidade dos grupos OH da lamela do HDL, enquanto que o estiramento desse mesmo grupo está na faixa de 3492 – 3545  $\text{cm}^{-1}$ . Experimentalmente essa banda cai em 3471  $\text{cm}^{-1}$  para o HDL Li-Al-Cl. Entre 716 e 503  $\text{cm}^{-1}$  estão os modos de vibração Al-O e a literatura reporta, para o HDL Li-Al-Cl, esses modos vibracionais na região de 752 – 529  $\text{cm}^{-1}$  (GUPTA, 2015).

Figura 5.8: Espectros de absorção na região do infravermelho simulados para as estruturas Li-Al-A, onde A = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

No caso dos HDL Li-Al-A, onde A= OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> as bandas mais importantes são associadas à vibração dos ânions. Os principais modos de absorção estão dispostos na tabela 5.6 e os respectivos espectros podem ser vistos na figura 5.9.

Tabela 5.6: Números de onda dos principais modos de absorção (cm<sup>-1</sup>) para as estruturas Li-Al-A, onde A = SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>.

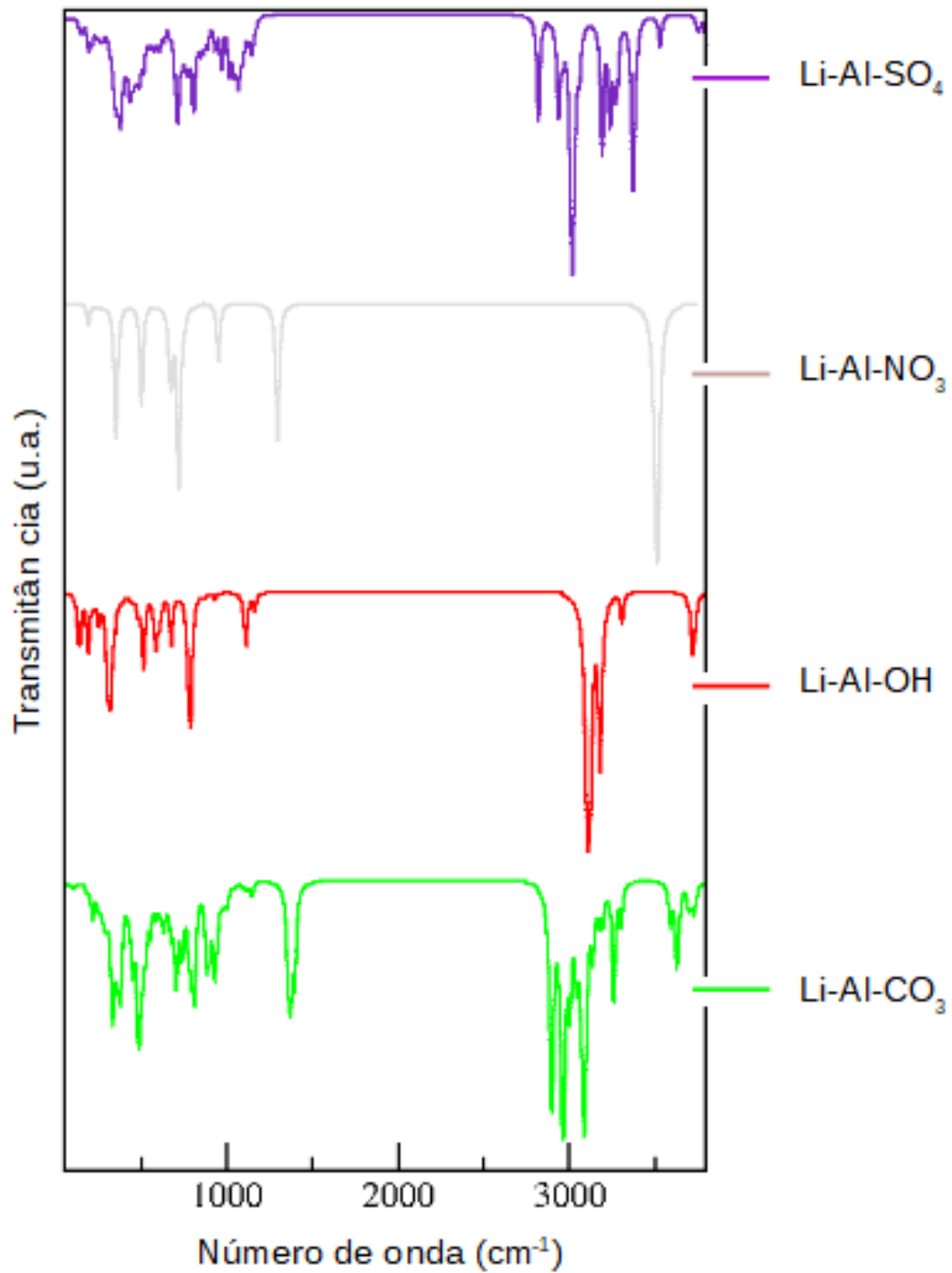
Atribuições	Li-Al-CO <sub>3</sub>	Li-Al-OH	Li-Al-NO <sub>3</sub>	Li-Al-SO <sub>4</sub>
v (OH)	2897-3629	3180	3516	3018-3531
v <sub>3</sub>	1367	-	1302	1084
v <sub>1</sub>	1048	-	1026	935
OH	1030	1075	1020	1039
v <sub>2</sub>	874	-	850	1072
Al-O (A <sub>2u</sub> )	735	731	739	721
v <sub>4</sub>	675	-	-	-
Al-O (E <sub>u</sub> )	552	554	532	550
Al-O (E <sub>u</sub> )	458	453	447	453

Fonte: Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A região que engloba a faixa que vai de 2962 – 3629 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento dos grupos hidroxila da lamela. De acordo com Gupa *et al.* (GUPTA, 2012), para essa classe de ânions essas vibrações deveriam ficar entre 3433 e 3089 cm<sup>-1</sup>. Essa região também engloba a vibração das ligações de hidrogênio entre os ânions e os hidroxilas da lamela. No caso específico do HDL de Li-Al-OH uma banda de menor intensidade é observada em 3718 cm<sup>-1</sup>. Esta banda é associada ao estiramento da ligação O-H da hidroxila localizada na região interlamelar.

No caso dos HDL de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> ocorre uma banda referente ao estiramento assimétrico (v<sub>3</sub>) das ligações N-O, C-O e S-O dos ânions intercalados em 1302, 1367 e 1084 cm<sup>-1</sup>. Experimentalmente essas bandas ocorrem em 1383, 1363 e 1112 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Figura 5.9: Espectros de absorção na região do infravermelho simulados para as estruturas Li-Al-A, onde A =  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ .

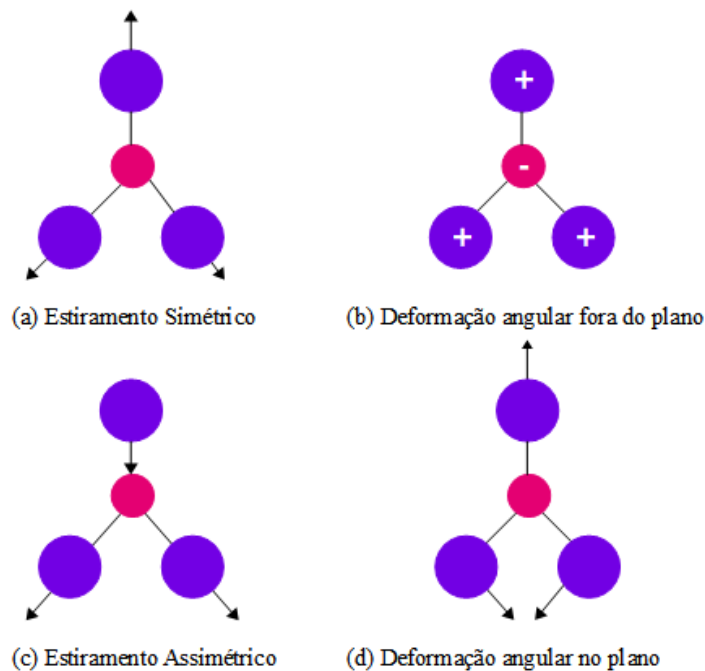


Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A banda de absorção em  $1048\text{ cm}^{-1}$  que ocorre na estrutura  $\text{Li-Al-CO}_3$  é atribuída ao estiramento simétrico do ânion ( $\nu_1$ ). Essa banda em específico, não era esperada de ser ativa no IV, apenas no RAMAN. Contudo, o ombro observado na região de  $1397\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a uma perda de simetria do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  causando o aparecimento dessa banda, sugerindo que o íon  $\text{CO}_3^{2-}$  interage fortemente com as lamelas do HDL. No tocante à estrutura do  $\text{Li-Al-NO}_3$ , o aparecimento do modo de vibração  $\nu_1$  em  $1026\text{ cm}^{-1}$ , refere-se a um perda de simetria do ânion nitrato, evidenciada pelo ombro observado na banda em  $1302\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). Estes resultados estão de acordo com o apresentado por Chisem *et. al* (CHISEM, 1994).

A região de  $1075\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$  é referente a deformação angular do grupo OH da lamela. As bandas na região de  $1072\text{-}874\text{ cm}^{-1}$  são referentes a deformação angular fora do plano ( $\nu_2$ ) dos oxianions e para o caso do  $\text{CO}_3^{2-}$  a banda observada em  $675\text{ cm}^{-1}$  está associada a deformação angular simétrica no plano ( $\nu_4$ ). A região de  $721$  a  $453\text{ cm}^{-1}$  está associada as vibrações das ligações  $\text{Li-(Al)-O}$  e  $\text{O-Li-(Al)-O}$ . A faixa experimental para a vibração dessas ligações está na faixa de  $743\text{-}477\text{ cm}^{-1}$  (GUPTA, 2012). Os modos vibracionais  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  podem ser vistos na figura 5.10.

Figura 5.10: Modos normais de vibração dos íons. (a)  $\nu_1$ , (b)  $\nu_2$ , (c)  $\nu_3$  e (d)  $\nu_4$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

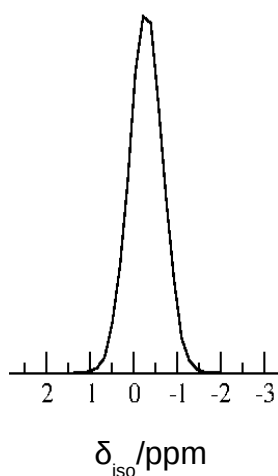
### 5.1.3 Ressonância Magnética nuclear de estado sólido

#### 5.1.3.1 RMN ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$

Existem oito tipos de isótopos de lítio que variam do  ${}^4\text{Li}$  até o  ${}^{11}\text{Li}$ , contudo apenas dois deles são estáveis:  ${}^6\text{Li}$  com abundância natural de 7,59% e  ${}^7\text{Li}$  com 92,41%. Estes dois núcleos apresentam spins iguais a 1 e  $3/2$ , respectivamente o que confere a eles características diferentes tais quais momentos de quadrupolo e dipolo magnético. Em relação aos momentos de quadrupolo, o núcleo  ${}^6\text{Li}$  apresenta valor menor do que o observado para o  ${}^7\text{Li}$ . O deslocamento químico de ambos os núcleos ocorre em uma faixa pequena da ordem de 28 ppm. Os demais isótopos são todos radioativos e apresentam tempo de meia-vida extremamente curtos (MAKULSKI, 2018).

Os espectros dos dois núcleos foram simulados em um campo de 17,6 T usando como referência externa o sal cloreto de lítio sólido e como referência primária a solução do mesmo sal com concentração  $1\text{mol.L}^{-1}$  como mostrado na equação 4.2. A figura 5.11 mostra o espectro de RMN de  ${}^6\text{Li}$  simulado para a estrutura Li-Al-Cl. O deslocamento observado está dentro da faixa experimental de -0,04 e -0,06 ppm. Esse resultado demonstra que todos os átomos de lítio ocupam sítios octaédricos altamente ordenados na estrutura do HDL, como era de se esperar (HOU, 2001).

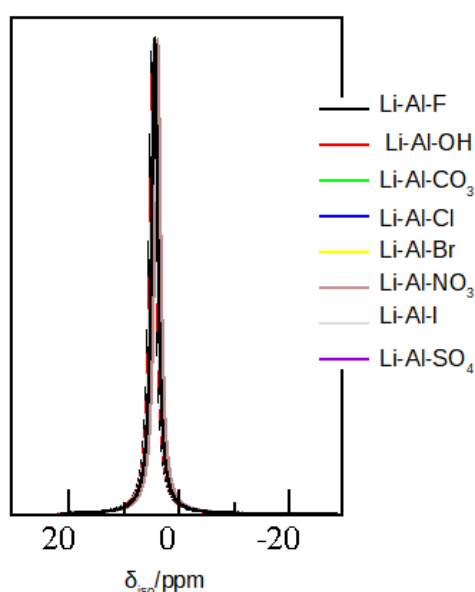
Figura 5.11: Espectro de RMN de  ${}^6\text{Li}$  simulado para a estrutura Li-Al-Cl.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

No que concerne ao espectro de  ${}^7\text{Li}$  (figura 5.12) foi observado tanto que os diferentes ânions intercalados não acarretam diferenças significativas no ambiente químico do núcleo em questão, quanto que os átomos de lítio numa mesma estrutura são equivalentes. Os deslocamentos químicos das diferentes espécies intercaladas variaram em um faixa menor do que 1 ppm, sugerindo que o átomo de lítio é pouco sensível em relação as diferentes espécies interlamelares. Os diferentes valores de deslocamento químico ( $\delta_{\text{iso}}$ ), constante quadrupolar (Cq) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) dos ânions interlamelares podem ser vistos na tabela 5.7.

Figura 5.12: Espectros de RMN de  ${}^7\text{Li}$  simulado para as estruturas Li-Al-A.



Fonte: Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Tabela 5.7: Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) das estruturas Li-Al-A, onde A são os ânions monovalentes.

	$\delta_{\text{iso}}/\text{ppm}$	Cq(MHZ)	$\eta$
$\text{NO}_3^-$	3,92 <sup>(2)</sup>	0,1034	0,02193
$\text{Cl}^-$	4,25 <sup>(2)</sup>	0,2063	0,00915
$\text{Br}^-$	4,35 <sup>(2)</sup>	0,1578	0,02115
$\text{I}^-$	4,56 <sup>(2)</sup>	0,1789	0,01348
$\text{OH}^-$	4,66 <sup>(2)</sup>	0,0284	0,54208
$\text{F}^-$	4,74 <sup>(2)</sup>	0,1635	0,00683

\*O número entre parênteses indica o número de sítios quimicamente equivalentes.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Como pode ser observado pela tabela 5.7. o valor da constante quadrupolar ( $Cq$ ) é aproximadamente zero para todas as estruturas com ânions monovalentes na região interlamelar. No caso do parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) é observada uma mudança abrupta apenas quando o ânion hidroxila passa a ocupar o espaço entre as lamelas. Este resultado está de acordo com o reportado por Koslova et. al (KOZLOVA, 2003), sugerindo que o ambiente químico do lítio é similar para os HDL que possuem halogênios como contra-íon, sendo que pela tabela 5.7 esse resultado pode ser estendido para o anion nitrato. No caso específico da hidroxila, essa estrutura apresenta comportamento semelhante ao das as estruturas intercaladas com ânions divalentes, como pode ser visto na tabela 5.8.

Tabela 5.8: Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) das estruturas Li-Al-A, onde A são os ânions divalentes.

	$\delta_{iso}/\text{ppm}$	$Cq(\text{MHz})$	$\eta$
$\text{CO}_3^{-2}$	4,13 <sup>(2)</sup>	0,0413	0,37188
	4,42 <sup>(2)</sup>	0,1922	0,48390
$\text{SO}_4^{-2}$	4,53 <sup>(2)</sup>	0,0471	0,68533
	4,44 <sup>(2)</sup>	0,2377	0,17287

\* O número entre parênteses indica o número de sítios quimicamente equivalentes.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Da mesma forma que o observado para os ânions monovalentes, o valores da constante quadrupolar tendem a zero, contudo os parâmetros de assimetria apresentam mudanças significativas. Kozlova *et al.* (KOZLOVA, 2003), sugere que a simetria local reduzida do átomo de lítio quando os ânions monovalentes são substituídos por espécies divalentes ocorre devido a um rearranjo nos grupos hidroxila da lamela ao redor dos átomos de alumínio e lítio, ou pelo arranjo dos ânions divalentes no espaço interlamelar. Os cálculos demonstraram que ambas as hipóteses ocorrem concomitante. A intercalação de um ânion divalente na estrutura desidratada gera um movimento de rotação das hidroxilas da lamela de forma a acomodar o ânion. As geometrias trigonal plana e pirâmide trigonal dos ânions carbonato e sulfato, respectivamente, acarretam na formação de um número maior de ligações de hidrogênio entre essas espécies e a lamela. Uma vez que os ânions encontram-se situados nos sítios prismáticos



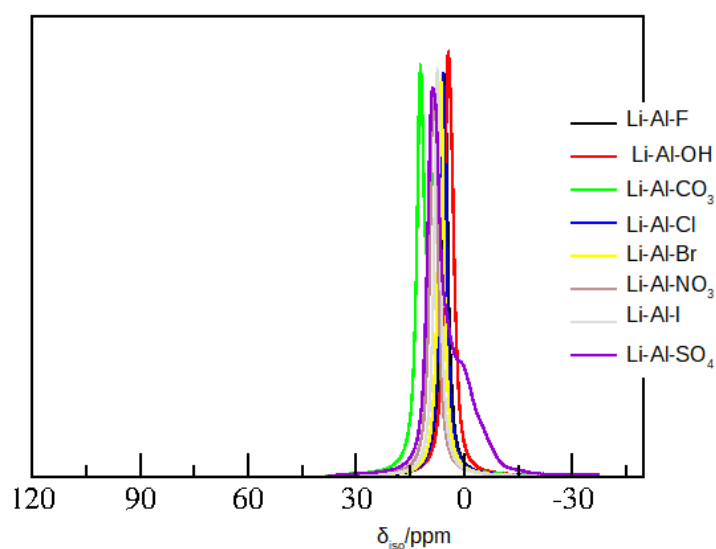
( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e octaédricos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) alinhados com o átomo de lítio da lamela, ocorre uma perda de simetria local do cátion em questão.

No caso do HDL, Li-Al-OH, a estrutura apresenta um dos menores parâmetros  $c$  da série de ânions estudada. Esse fator associado a alta eletronegatividade do grupo  $\text{OH}^-$  acarreta em uma maior interação entre o ânion e lamela. Para essa estrutura o alto valor associado ao parâmetro de assimetria está relacionado com o rearranjo nos grupos hidroxila da lamela ao redor dos átomos de alumínio e lítio e não pelo arranjo do ânion no espaço interlamelar.

### 5.1.3.2 RMN $^{27}\text{Al}$

Existem nove tipos de isótopos de alumínio que variam do  $^{23}\text{Al}$  ao  $^{30}\text{Al}$ , sendo destes apenas o  $^{27}\text{Al}$  é estável. Este núcleo apresenta abundância natural de 100% e spin igual a  $5/2$ . De forma a apresentar uma modelagem fidedigna para as estruturas avaliadas, o RMN para este núcleo também foi simulado no intuito de fornecer uma completa caracterização do material estudado. O espectro foi simulado em um campo de 17,6 T usando como referência externa a  $\alpha$ -alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e como referência primária o  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ . A figura 5.13 mostra o espectro simulado para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ .

Figura 5.13: Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  simulados para as estruturas Li-Al-A.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A tabela 5.9 apresenta os valores de deslocamento químico ( $\delta_{iso}$ ), constante quadrupolar (Cq) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) para as estruturas intercaladas com os halogênios. É possível, observar para essas estruturas, que os valores de deslocamento químico e de constante quadrupolar são muito próximos para os diferentes átomos de alumínio, sugerindo que os mesmos são quimicamente equivalentes e que a vizinhança do alumínio é similar para as estruturas com estes ânions intercalados. Em relação ao parâmetro de assimetria, é observado um aumento com relação ao tamanho do ânion intercalado, ou seja, ocorre uma perda de simetria local dos átomos de alumínio. Essa perda é mais pronunciada quanto menor a distância do ânion interlamelar e os átomos de alumínio.

Tabela 5.9: Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) das estruturas Li-Al-A, onde A são os halogenetos.

	$\delta_{iso}/\text{ppm}$	Cq(MHz)	$\eta$
I <sup>-</sup>	7,42	0,1406	0,26699
	7,41	0,1463	0,68255
Br <sup>-</sup>	6,43	0,2175	0,52900
	6,44	0,2135	0,25154
Cl <sup>-</sup>	5,86	0,2123	0,35825
	5,85	0,2163	0,30840
F <sup>-</sup>	5,43	0,7087	0,03340
	5,43	0,7109	0,14807

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

O valor de deslocamento químico encontrado para o modelo Li-Al-Cl foi de 5,86 ppm e apresenta um acordo satisfatório com o valor experimental de 7,6 ppm proposto por Hou *et al.* (HOU, 2001) para uma estrutura desidratada a 200 °C por 6 horas. É esperado que nessa faixa de temperatura não existam mais moléculas de água na região interlamelar do HDL, sendo então possível a comparação com o modelo desidratado.

O HDL Li-Al-NO<sub>3</sub> apresentou diferentes deslocamentos químicos para o átomo de alumínio (7,93 e 8,85 ppm) indicando que estes átomos possuem ambientes químicos ligeiramente diferentes, uma vez que a diferença entre os picos é menor que 1 ppm. Além disso, os valores para o parâmetro de assimetria (0,3117 e 0,3951) e constante quadrupolar

(0,1025 e 0,07729) são muito próximos demonstrando que o ambiente químico do alumínio em ambos os casos é muito semelhante.

Diferentemente dos HDL com nitrato e halogênios como ânions interlamelares, os modelos que apresentam íons divalentes e a hidroxila na região entre as lamelas exibem valores consideravelmente altos para as constantes quadrupolares e de parâmetros de assimetria. Tal resultado sugere que o núcleo de  $^{27}\text{Al}$  é extremamente sensível a substituição de ânions monovalentes por divalentes. A tabela 5.10 apresenta os valores de deslocamento químico ( $\delta_{\text{iso}}$ ), constante quadrupolar (Cq) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) para as estruturas intercaladas com os ânions  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$  e  $\text{OH}^-$ .

Para melhor elucidação dessas estruturas, os espectros foram simulados em um campo de 7,04 T e decompostos nas componentes individuais. As linhas sólidas representam o espectro total, enquanto que as linhas tracejadas as componentes individuais de cada átomo de alumínio da estrutura.

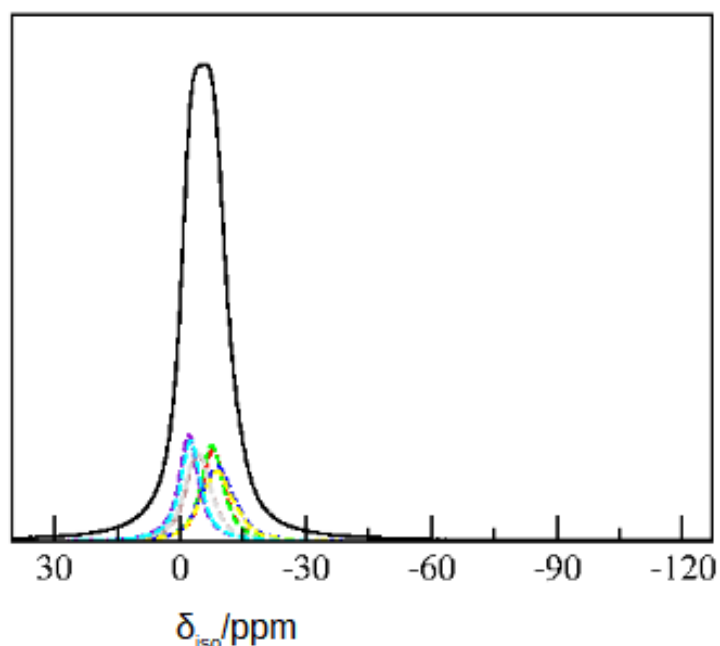
Tabela 5.10: Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) das estruturas Li-Al-A, onde A =  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$  e  $\text{OH}^-$ .

	$\delta_{\text{iso}}/\text{ppm}$	Cq(MHZ)	$\eta$
OH <sup>-</sup>	5,08 <sup>(2)</sup>	2,7991	0,19234
	5,23 <sup>(2)</sup>	1,7727	0,61664
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	7,89 <sup>(2)</sup>	1,4820	0,12564
	9,83 <sup>(2)</sup>	2,0784	0,89228
	12,56 <sup>(4)</sup>	1,1402	0,76406
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	7,94	1,0376	0,82760
	9,69 <sup>(2)</sup>	6,6779	0,47119
	9,79	7,1403	0,34185
	10,58 <sup>(2)</sup>	3,9144	0,53616
	10,70	8,4426	0,24309
	11,92	7,0492	0,31298

\* O número entre parênteses indica o número de sítios quimicamente equivalentes.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Figura 5.14: Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  simulado para a estrutura  $\text{Li-Al-CO}_3$

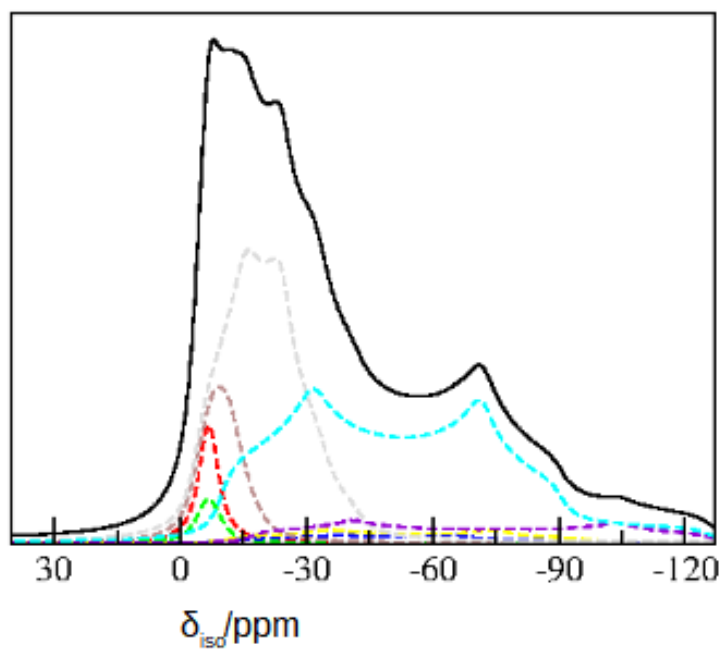


Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A tabela 5.10 bem como a figura 5.14 mostram que o espectro do HDL  $\text{Li-Al-CO}_3$  pode ser decomposto em três sinais distintos com diferentes constantes quadrupolares, provenientes de três ambientes químicos de alumínio distintos na estrutura do hidróxido. Esse comportamento pode ser explicado pelos grupos hidroxila nas vizinhanças dos átomos de alumínio e que fazem ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio do ânion carbonato.

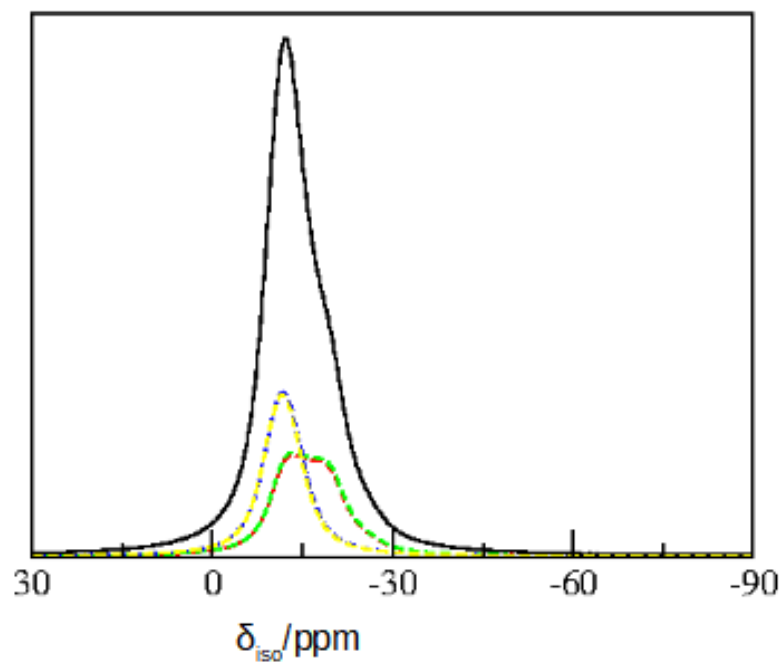
O mesmo comportamento pode ser constatado para o modelo  $\text{Li-Al-SO}_4$  (figura 5.15). No caso desta estrutura, o espectro pode ser decomposto em 6 picos distintos que estão, como no caso do carbonato, associados aos grupos OH da lamela que estão na vizinhança dos átomos de alumínio e fazem interações de hidrogênio com os átomos de oxigênio do sulfato. Os sítios de alumínio que apresentam valores mais altos de constante quadrupolar são aqueles cujas hidroxilas da vizinhança interagem com os átomos de oxigênio da base da pirâmide trigonal do ânion sulfato. Esse modelo apresenta os maiores valores de constante quadrupolar e conseqüentemente o espectro mais largo dessa série.

Figura 5.15: Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  simulado para a estrutura Li-Al-SO<sub>4</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

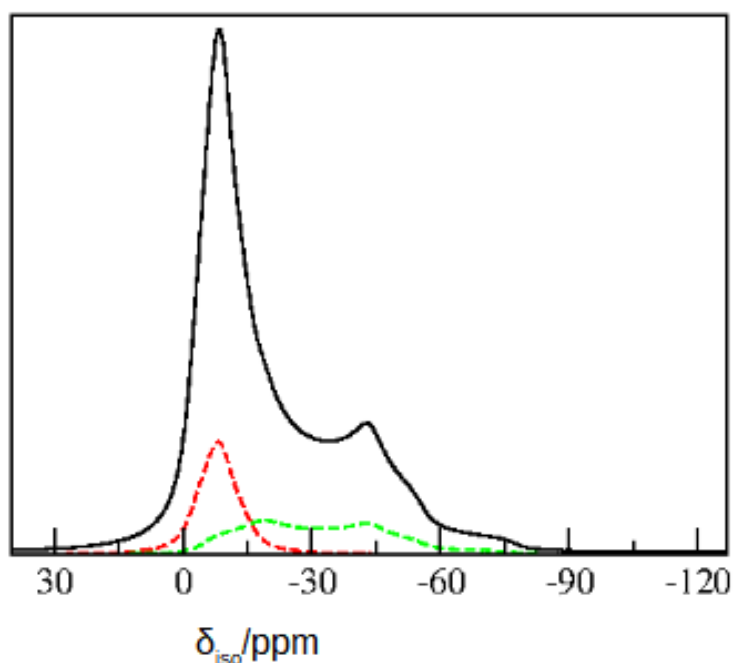
Figura 5.16: Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  simulado para a estrutura Li-Al-OH



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

O espectro simulado da estrutura Li-Al-OH, figura 5.16, é o que apresenta maior semelhança com a estrutura da gibbsita, figura 5.17. Ferreira *et al.* (FERREIRA, 2011), mostrou por meio de cálculos DFT a existência de dois ambientes químicos distintos para os átomos de alumínio na gibbsita, ambos com um valor de deslocamento químico muito próximos. Entretanto, apesar dos átomos de Al residirem em sítios octaédricos praticamente idênticos no que tange a primeira esfera de coordenação, os valores de constante quadrupolar calculados são consideravelmente diferentes, resultando em sinais distintos no espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$ . Isso ocorre porque na estrutura da gibbsita os oxigênios dos grupos OH na vizinhança dos alumínio participam de ligações de hidrogênio com comportamentos diferentes: aceptores e doadores. O mesmo comportamento é observado na estrutura do Li-Al-OH, sugerindo que no caso deste HDL os átomos de oxigênio da lamela também possuem comportamentos distintos. A tabela 5.11 dispõe os deslocamentos químicos dos átomos de oxigênio das vizinhanças do átomo de alumínio bem como o comportamento de cada um deles.

Figura 5.17: Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  simulado para a estrutura  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Tabela 5.11: Deslocamentos químicos (ppm) dos diferentes átomos de oxigênio, e tipo de ligação de hidrogênio das estruturas Al(OH)<sub>3</sub> e Li-Al-OH.

Modelo	$\sigma$ /ppm	Ligação de H
Al(OH) <sub>3</sub>	246,20	Doador
	229,4	Aceptor
Li-Al-OH	246,18	Doador
	230,22	Aceptor

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os resultados obtidos com a simulação de RMN para as estruturas dos HDL formados por lítio e alumínio indicam que o ambiente químico do núcleo <sup>27</sup>Al é consideravelmente sensível a carga do ânion interlamelar. A substituição de ânions monovalentes por divalentes acarreta em mudanças notáveis nos valores da constante de quadrupolo (Cq) e do parâmetro de assimetria ( $\eta$ ).

## 5.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA

### 5.2.1 Diferença de Densidade Eletrônica

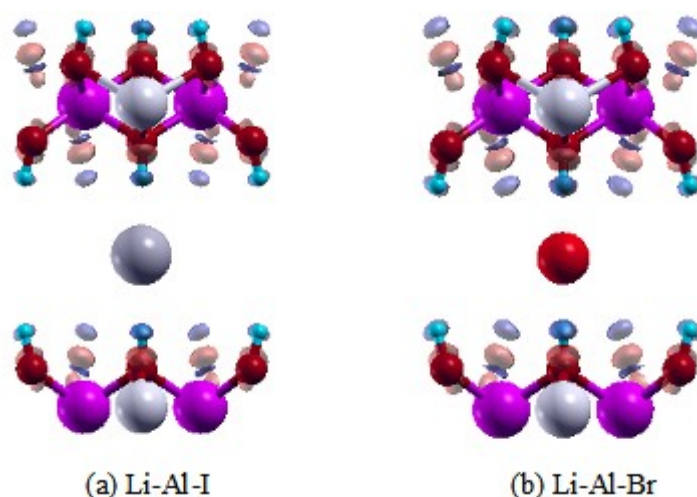
Em busca de um maior entendimento das interações entre os ânions intercalados e as lamelas foi executado o cálculo de diferença de densidade de carga. O cálculo permite observar a concentração de densidade de carga eletrônica. Estruturas com forte interação química exibem alta densidade, enquanto que estruturas que apresentam pouca ou nenhuma modificação são indicativos de interações físicas fracas.

Para essa análise a diferença de densidade de carga foi avaliada segundo a seguinte equação:

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \Delta \rho(\vec{r})_{Li-Al-A} - (\Delta \rho(\vec{r})_{Lamela} + \Delta \rho(\vec{r})_A)$$

onde  $\Delta \rho(\vec{r})_{Li-Al-A}$  é a densidade de carga do HDL,  $\Delta \rho(\vec{r})_{Lamela}$  é a densidade de carga da lamela e  $\Delta \rho(\vec{r})_A$  é a densidade do ânion interlamelar. Essa relação tem como objetivo analisar como ocorre a interação entre os diferentes ânions e as lamelas no HDL.

Figura 5.18: Diferença de densidade de carga para as estruturas (a) Li-Al-I e (b) Li-Al-Br (Al – roxo, O– Vermelho, H– Azul, Br – Vermelho claro, I- Cinza, Li- Branco)



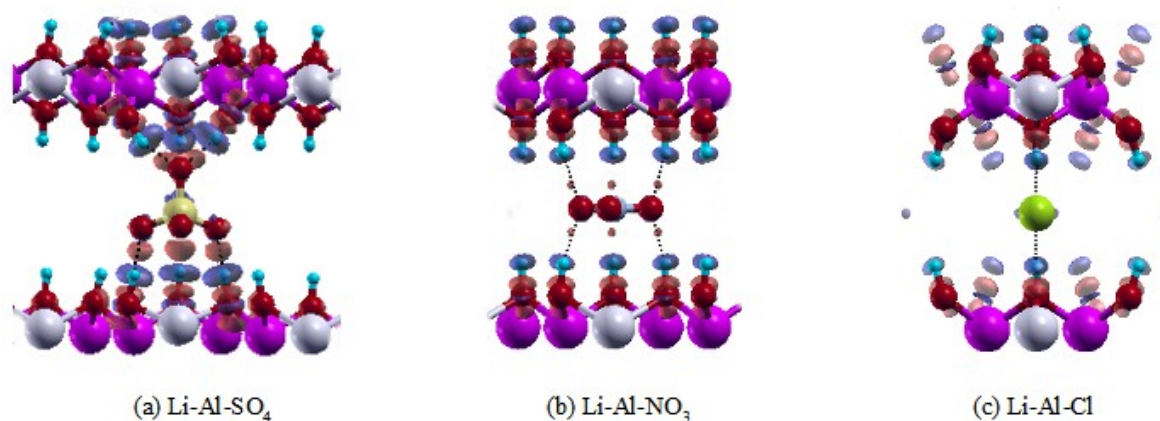
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os plotes de densidade de carga sugeriram que quanto maior o parâmetro  $c$  da estrutura mais fraca a interação entre o ânion e a lamela. No caso das estruturas com  $I^-$  e  $Br^-$  (figura 5.18) esse comportamento é mais acentuado pelo fato desses ânions não formarem ligações de hidrogênio com as hidroxilas da lamela. Esse resultado sugere que esses HDL dentro da série estudada são excelentes precursores pois são facilmente deslocados em reações de troca aniônica.

Os modelos de HDL com sulfato, nitrato e cloreto como ânion interlamelar apresentam pouca transferência de carga entre a lamela e o ânion. Essa pouca densidade pode ser atribuída ao surgimento de ligações de hidrogênio envolvendo o ânion e a lamela, como pode ser visto na figura 5.19.



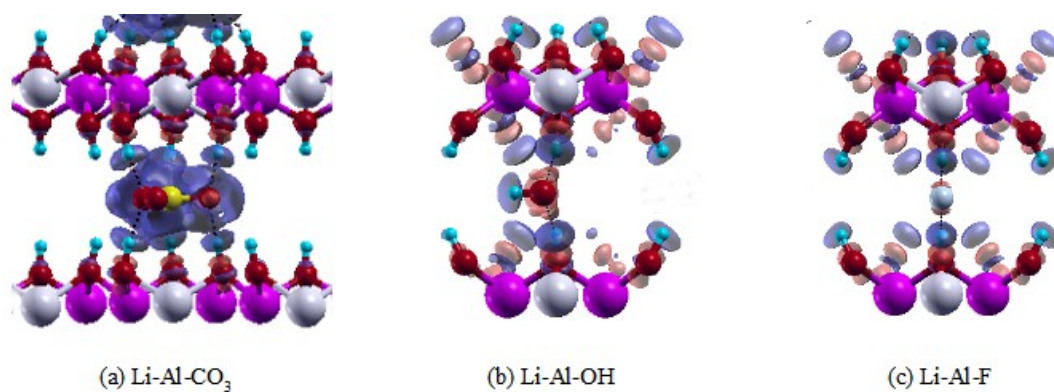
Figura 5.19: Diferença de densidade de carga das estruturas (a) Li-Al-SO<sub>4</sub> e (b) Li-Al-NO<sub>3</sub> e (c) Li-Al-Cl  
(Al – roxo, O – Vermelho, H– Azul, S – Amarelo, N – Cinza, Cl – Verde, Li- Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Dentre a série de ânions foco desses estudo, os HDL com menores valores de parâmetro  $c$ , na faixa de 12,20 a 13,85Å foram os que apresentaram maior interação entre os ânions e a lamela. Trata-se das estruturas com CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> e F<sup>-</sup> intercalados, mostrados na figura 5.20.

Figura 5.20: Diferença de densidade de carga das estruturas (a) Li-Al-CO<sub>3</sub> e (b) Li-Al-OH e (c) Li-Al-F  
(Al – roxo, O – Vermelho, H– Azul, C – Amarelo, F – Cinza, Li- Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

No caso do íon divalente  $\text{CO}_3^{2-}$ , a alta densidade de carga é acentuada pela geometria trigonal plana do ânion, que permite que o mesmo forme tanto um número maior de ligações de hidrogênio do que os demais ânions, bem como interações mais fortes. Para os íons com raio pequeno, como o caso da hidroxila e fluoreto, o pequeno espaçamento interlamelar leva a interações mais fortes entre o ânion e a lamela.

Dessa forma é possível observar que tanto para os ânion monovalentes como para os divalentes, um aumento do raio da espécie intercalada acarreta uma expansão do espaço interlamelar, concomitante a uma diminuição da transferência de densidade de carga. Essa análise permite propor rotas otimizadas para a proposição de novos HDL.

### 5.2.2 Projeção de Densidade de Estados

Assim como nos orbitais moleculares o preenchimento eletrônico da estrutura de bandas de um sólido no estado fundamental inicia-se sempre pelos estados de menor energia até um certo valor, conhecido como nível de Fermi. Nesta situação, os elétrons da última banda preenchida são conhecidos como banda de valência, enquanto que acima do nível de Fermi estão os estados vazios. A primeira banda desocupada recebe o nome de banda de condução. A região entre a banda de valência e a banda de condução onde não existem estados eletrônicos é chamada de *gap* de energia entre as bandas.

Os cálculos de densidade projetada de estados descrevem o número de estados de cada nível de energia e a disponibilidade de serem ocupados. Uma maior densidade de estados na banda de valência, indica uma alta probabilidade do material em doar elétrons. Por outro lado, uma maior densidade de estados na banda de condução mostra a tendência do material em receber elétrons. Para a análise em questão, foi necessário deslocar o nível de Fermi de todas as estruturas para zero. O resultado da simulação demonstrou que as diferentes estruturas possuem valores distintos de *gap*, conforme disposto na tabela 5.12.

Tabela 5.12 : Valores de *gap* (eV) para as estruturas Li-Al-A.

Estrutura	Li-Al-Cl	Li-Al-Br	Li-Al-F	Li-Al-SO <sub>4</sub>	Li-Al-OH	Li-Al-I	Li-Al-NO <sub>3</sub>	Li-Al-CO <sub>3</sub>
<i>Gap</i>	5,2238	4,7127	5,2428	3,0359	4,4144	4,0993	2,7043	2,6864

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

O tamanho do *gap* é fator determinante da condutividade do material, ou seja a distância energética entre a banda de valência e a banda de condução. A classificação aproximada da condutividade eletrônica de sólidos em função da faixa do valor de *gap* (eV) (BENVENUTTI, 2007) diz que estruturas com *gap* maior do que 3 são consideradas isolantes. Esse é caso dos HDL cujo ânion interlamelar são os halogenetos e a hidroxila, ou seja, os ânions que apresentam maior eletronegatividade. Sólidos com valores de *gap* na faixa que varia de 0 a 3 eV, são considerados semicondutores como é o caso dos HDL cujo contra-íon é um oxiânion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). É esperado que essa classe de compostos por apresentar *gap* relativamente menor tenham condutividade maior que as estruturas contendo halogênios no espaço interlamelar. Os cálculos para os valores de *gap*, estão provavelmente menores que aqueles que seriam obtidos experimentalmente devido a típica subestimação feita pelos cálculos DFT para este parâmetro, mas eles devem estar ao menos qualitativamente corretos. Materiais condutores seriam aqueles no qual o *gap* de energia é zero, contudo nenhuma das estruturas foco desse trabalho apresentaram esse comportamento.

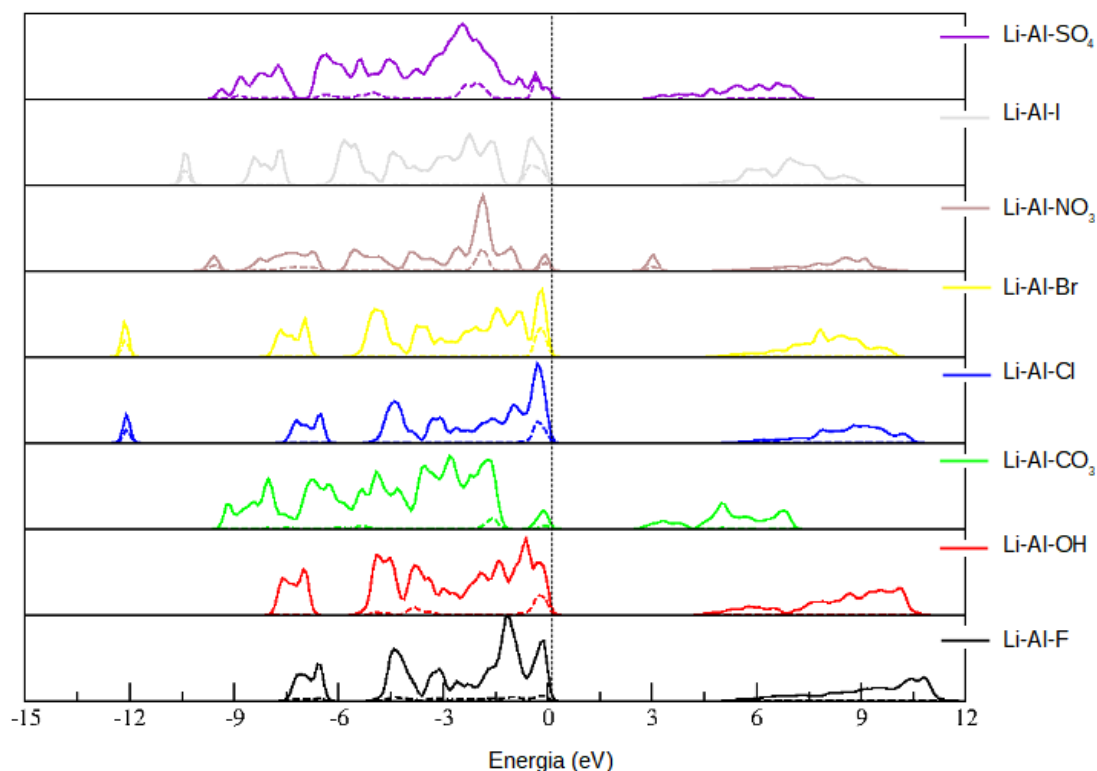
A partir dos valores de *gap* de energia também é possível fazer uma análise do caráter ácido-base das estruturas. De acordo com a definição de Lewis, um ácido é uma substância que recebe um par de elétrons enquanto que uma base doa um par de elétrons. O fato de um ácido de Lewis poder receber um par de elétrons significa que ele deve possuir um orbital vazio, de menor energia ou uma ligação polar com hidrogênio, de modo que ele possa doar este  $\text{H}^+$  (que possui um orbital 1s vazio). Dessa forma, menores valores de *gap*, indicam um aumento do caráter ácido da estrutura, já que a banda de condução encontra-se mais disponível para interagir com bases de Lewis, como por exemplo, compostos orgânicos que em sua maioria possuem pares de elétrons desemparelhados e moléculas de água.

Além da análise do caráter ácido-base o cálculo de projeção de densidade de estados permite verificar quais seriam os sítios mais básicos de cada modelo. A figura 5.21 mostra as projeções totais (linhas sólidas) e a contribuição das espécies mais básicas (linhas pontilhadas) para todas as estruturas Li-Al-A.

Observou-se que para os HDL com oxiânions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) a espécie mais básica são os oxigênios do ânion interlamelar. Tal resultado já era esperado, uma vez que essas espécies que contém oxigênio possuem pares de elétrons isolados. Compostos divalentes de oxigênio, como os ânions em questão, tem dois pares de elétrons isolados. Esse resultado corrobora com os dados previamente mostrados nos cálculos de diferença de

densidade de carga. A perda de densidade eletrônica, representada pela coloração azul, demonstra a capacidade desses ânions em doar carga para a lamela, de forma a melhor estabilizá-la. Essa observação é mais relevante no caso do íon  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Figura 5.21: Projeção de Densidade de Estados para as estruturas Li-Al-A.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Além da análise do caráter ácido-base o cálculo de projeção de densidade de estados permite verificar quais seriam os sítios mais básicos de cada modelo. A figura 5.21 mostra as projeções totais (linhas sólidas) e a contribuição das espécies mais básicas (linhas pontilhadas) para todas as estruturas Li-Al-A.

Observou-se que para os HDL com oxianions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) a espécie mais básica são os oxigênios do ânion interlamelar. Tal resultado já era esperado, uma vez que essas espécies que contém oxigênio possuem pares de elétrons isolados. Compostos divalentes de oxigênio, como os ânions em questão, tem dois pares de elétrons isolados. Esse resultado corrobora com os dados previamente mostrados nos cálculos de diferença de densidade de carga. A perda de densidade eletrônica, representada pela coloração azul,

demonstra a capacidade desses ânions em doar carga para a lamela, de forma a melhor estabilizá-la. Essa observação é mais relevante no caso do íon  $\text{CO}_3^{2-}$ .

No caso dos HDL com halogênios como ânion interlamelar, exceto o fluoreto, os sítios mais básicos também são as espécies interlamelares. Isso acontece porque esses elementos apresentam semelhanças muito grandes, exceto o flúor que difere em diversos aspectos dos demais. Por se tratar do elemento mais eletronegativo desse grupo de átomos, essa espécie acaba por receber densidade de carga. Tal análise está de acordo com os resultados de diferença de densidade de carga, na qual o ânion fluoreto recebe densidade de carga da lamela (coloração avermelhada). Nesse caso específico, a espécie com contribuição mais básica são os grupos  $\text{OH}^-$  que formam ligações de hidrogênio com o ânion.

No caso específico da estrutura Li-Al-OH, a espécie mais básica é a hidroxila localizada no espaço entre as lamelas. Os cálculos de diferença de densidade de carga mostram um ganho de densidade de carga no átomo de oxigênio e perda de densidade no átomo de hidrogênio. O mesmo comportamento é observado para os grupos  $\text{OH}^-$  da lamela, sendo este fenômeno mais pronunciado no ânion interlamelar. Esse tipo de distribuição de carga, associado ao valor intermediário de *gap* sugere que tanto as hidroxilas da lamela, como a localizada no espaço interlamelar podem interagir com ácidos de Lewis.

### 5.3 ESTUDO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO

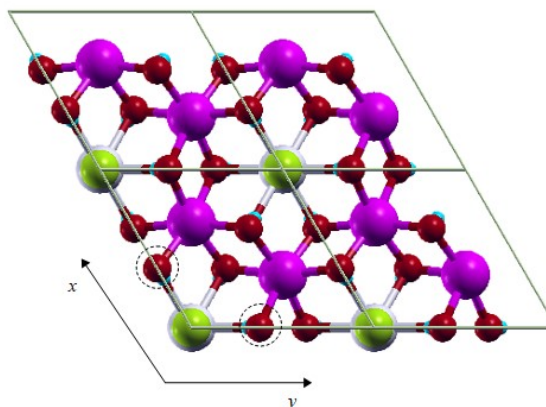
O comportamento de expansão e hidratação para a estrutura do HDL de Li-Al-Cl foi estudado a fim de verificar como o grau de hidratação afeta as propriedades do material, uma vez que o acesso de moléculas de água ao interior do material pode mudar significativamente o ambiente estrutural bem como a sua dinâmica. É esperado que a intercalação das moléculas de água tenha pouco efeito nos parâmetros *a* e *b* e uma pequena modificação no parâmetro *c*.

Em 1997, Bersserguenev *et. al* (BERSSEGUENEV, 1997) propôs que a estrutura do HDL Li-Al-Cl continha uma molécula de água de hidratação por íon cloreto. De acordo com essa proposta, a hidratação acarreta em uma expansão de apenas 1 Å no parâmetro *c*. O modelo desidratado possui dois sítios disponíveis para acomodar a molécula de água, conforme a figura 5.22, já que o íon cloreto está ocupando um dos sítios da estrutura. A configuração que acarreta tanto uma menor perturbação ao sistema quanto a expansão desejada

do parâmetro  $c$ , é aquela na qual a molécula de água está paralela ao plano  $xy$ , formando ligações de hidrogênio com o cloreto e as hidroxilas da lamela.

Figura 5.22: Sítios disponíveis para a intercalação da molécula de  $H_2O$  na estrutura do Li-Al-Cl.

(Al – roxo, O – Vermelho, H– Azul, Cl – Verde, Li- Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os parâmetros de rede obtidos após o cálculo de otimização de geometria para estrutura com uma molécula de água de hidratação por cloreto estão dispostos na tabela 5.13 e mostraram um bom acordo com a estrutura obtida experimentalmente. Contudo, cálculos de frequência vibracional para esta estrutura apresentaram frequência imaginária na faixa de  $-25$  a  $-30 \text{ cm}^{-1}$ . Tal resultado pode ser atribuído ao sítio vago disponível no espaço interlamelar, mostrado na figura 5.23.

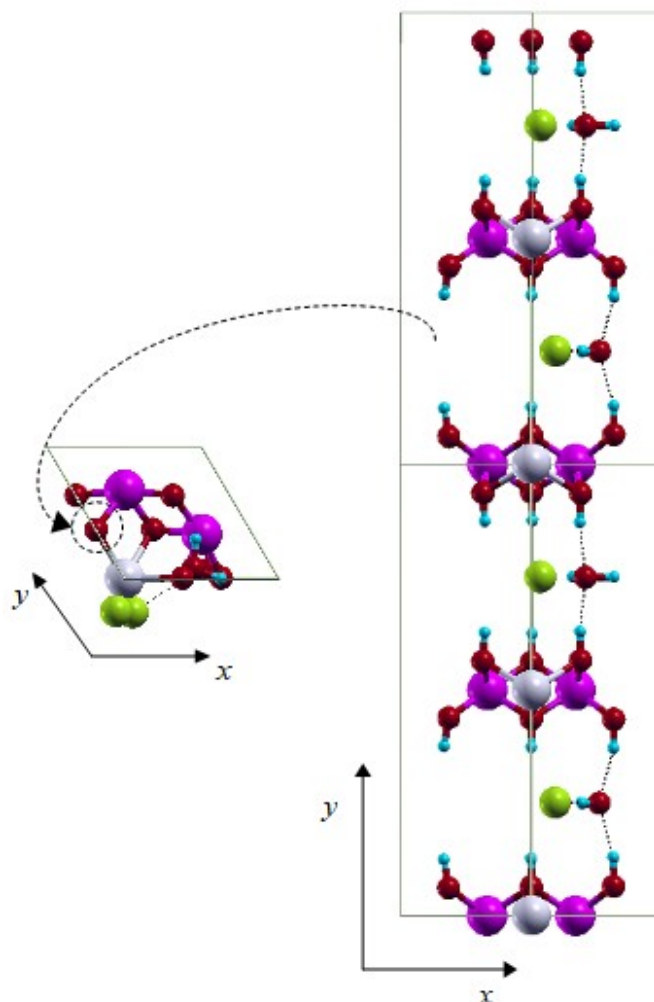
Tabela 5.13: Parâmetros de rede da estrutura Li-Al-Cl com uma molécula de água de hidratação por cloreto.

	Experimental	Simulado	Erro (%)
$a/\text{Å}$	5,10	5,23	2,54
$b/\text{Å}$	5,10	5,23	2,54
$c/\text{Å}$	15,29	15,78	3,17
$\alpha(^{\circ})$	90,00	89,99	0,01
$\beta(^{\circ})$	90,00	89,98	0,02
$\gamma(^{\circ})$	120,00	119,98	0,02

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Figura 5.23: Estrutura Li-Al-Cl com uma molécula água de hidratação por cloreto nos plano  $xy$  e  $xz$ . As linhas pontilhadas destacam o sítio vago no espaço interlamelar.

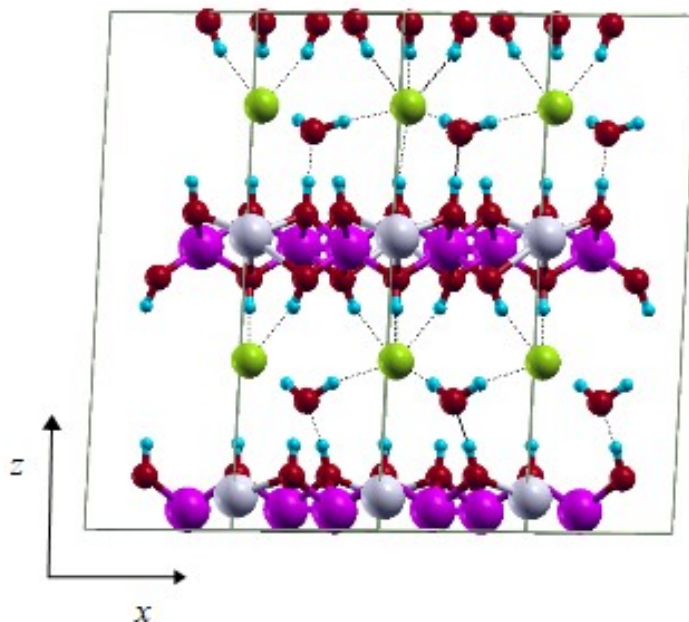
(Al – roxo, O – Vermelho, H– Azul, Cl – Verde, Li- Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

De forma a obter uma estrutura que reproduzisse a estrutura do HDL, um novo modelo foi proposto, no qual a molécula de água foi localizada entre os dois sítios disponíveis no espaço interlamelar. Os cálculos de otimização de geometria levaram a uma estrutura que apresentava a molécula de  $H_2O$  em uma configuração perpendicular ao plano  $xy$ . Essa nova estrutura apresenta a formação de uma rede de ligações de hidrogênio no espaço interlamelar (figura 5.24) e nenhuma frequência imaginária. No entanto, esse modelo apresentou grandes distorções, na ordem de 8%, em relação ao parâmetro  $c$  experimental, impossibilitando a sua utilização.

Figura 5.24: Estrutura Li-Al-Cl com uma molécula água de hidratação por cloreto e a molécula de H<sub>2</sub>O em configuração perpendicular ao plano  $xy$ . (Al – roxo, O – Vermelho, H– Azul, Cl – Verde, Li- Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

No intuito de encontrar uma estrutura que descrevesse acuradamente os parâmetros de rede, foi proposto um modelo com duas moléculas de água de hidratação por ânion cloreto. A intercalação da segunda molécula de água visa preencher o sítio vago no espaço interlamelar, permitindo a formação da rede de ligações de hidrogênio observada na estrutura com a molécula de água perpendicular ao plano  $xy$ . Este novo arranjo desloca o ânion cloreto para o centro do eixo prismático e acarreta na quebra de ligações de hidrogênio observadas na estrutura desidratada. O rompimento dessas ligações dá origem a interações de hidrogênio entre as moléculas de água e as hidroxilas da lamela. A figura 5.25 mostra a estrutura hidratada do HDL Li-Al-Cl com duas moléculas de água por ânion cloreto e os parâmetros de rede teóricos e experimentais (BERSSEGUENEV, 1997) estão reportados na tabela 5.14. O bom acordo entre a estrutura e os parâmetros experimentais permite que essa estrutura seja usada como modelo hidratado.



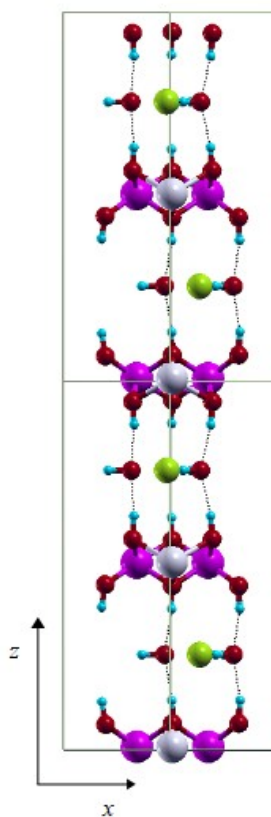
Tabela 5.14: Parâmetros de rede da estrutura Li-Al-Cl com duas moléculas de água de hidratação por cloreto.

	Experimental	Simulado	Erro (%)
$a/\text{Å}$	5,10	5,25	2,94
$b/\text{Å}$	5,10	5,21	2,16
$c/\text{Å}$	15,29	15,74	2,94
$\alpha(^{\circ})$	90,00	90,03	0,03
$\beta(^{\circ})$	90,00	90,01	0,01
$\gamma(^{\circ})$	120,00	119,78	0,18

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Figura 5.25: Estrutura Li-Al-Cl com duas moléculas de água de hidratação por cloreto no plano  $xz$ .

(Al – roxo, O – Vermelho, H– Azul, Cl – Verde, Li- Branco)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Uma vez que na construção do modelo foi utilizado um número de moléculas de água maior do que o reportado experimentalmente, foram simulados o RMN para os núcleos previamente estudados, bem como a espectroscopia do IV de forma a avaliar se a inserção da segunda molécula de água no espaço interlamelar interfere no comportamento do material.

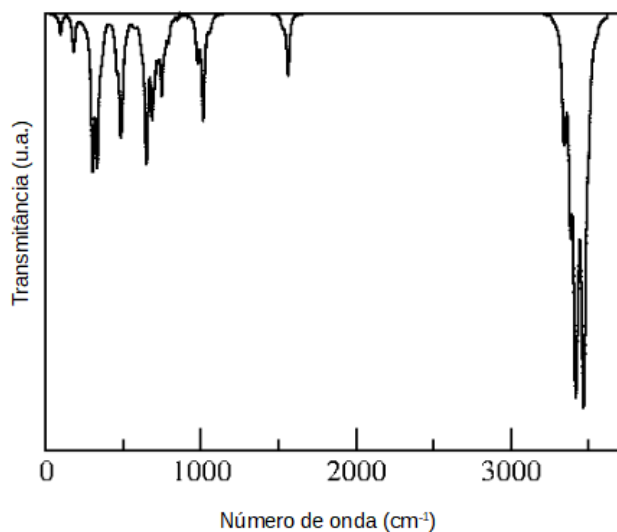
O espectro de infravermelho simulado pode ser visto na figura 5.26 e os principais modos de absorção estão dispostos na tabela 5.15. Os dados obtidos mostram um bom acordo com os valores experimentais (GUPTA, 2012).

Tabela 5.15: Números de onda dos principais modos de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) simulados e experimentais para as estruturas Li-Al-Cl, com duas moléculas de água no espaço interlamelar.

Atribuições	Simulado	Experimental
$\nu$ (OH)	3552	3471
$\delta$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1651	1610
O-H	1018	-
Al-O ( $A_{2u}$ )	741	752
Al-O ( $E_u$ )	638	-
Al-O ( $E_u$ )	476	529

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

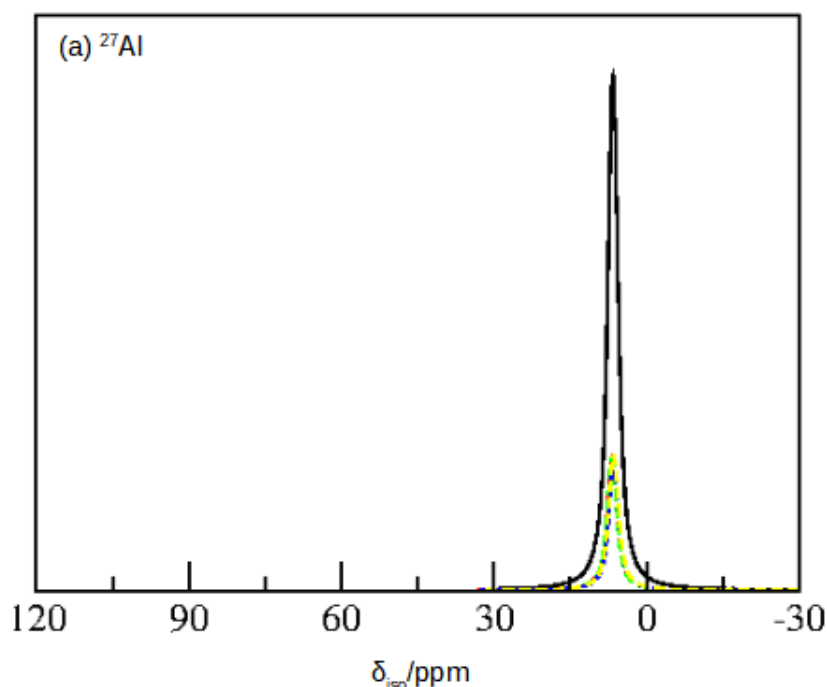
Figura 5.26: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para a estrutura Li-Al-Cl com duas moléculas de água no espaço interlamelar.



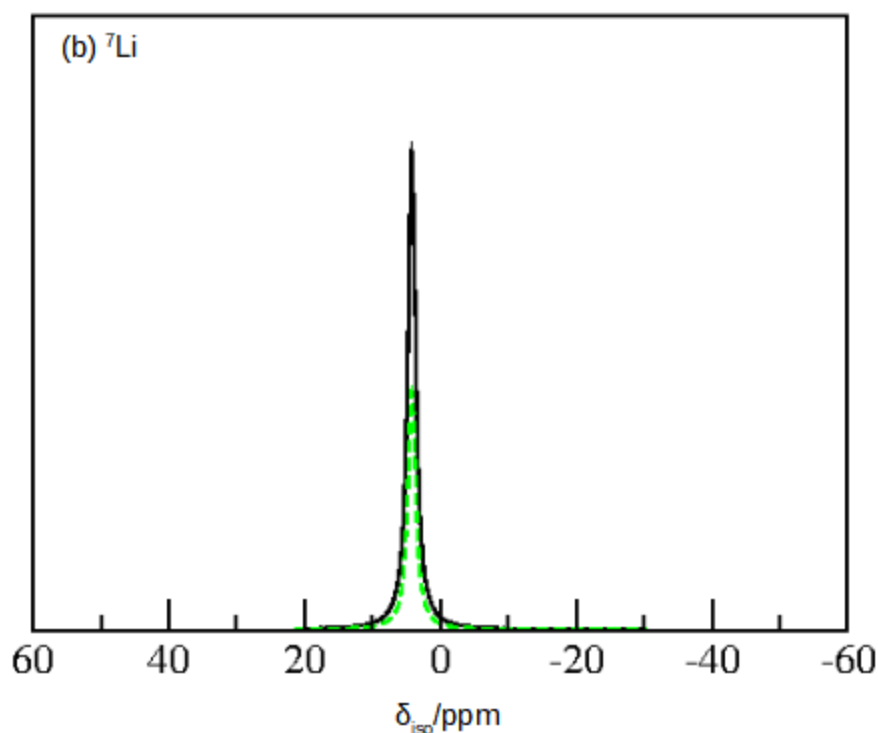
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi simulada no intuito de inferir se o grau de hidratação afeta o ambiente químico dos diferentes cátions. No caso do RMN do núcleo de  $^{27}\text{Al}$  foi verificado um deslocamento no valor de 1,54 ppm entre a estrutura desidratada e hidratada. O valor encontrado para o HDL Li-Al-Cl com duas moléculas de água de hidratação foi de 7,4 ppm, mostrando um bom acordo com o valor experimental de 8,6 ppm (HOU, 2001). Este resultado sugere que o ambiente químico do alumínio embora seja sensível aos diferentes ânions intercalados, no que concerne a presença de moléculas de água na região interlamelar, não gera alteração significativa. No caso da análise de RMN para o núcleo de  $^7\text{Li}$  o mesmo comportamento foi observado, ou seja, o ambiente químico do átomo de lítio não é significativamente afetado pelo grau de hidratação da estrutura. Os valores de deslocamento químico ( $\delta_{\text{iso}}$ ), constante quadrupolar (Cq) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) da estrutura Li-Al-Cl hidratada para ambos os núcleos estudados estão dispostos na tabela 5.16 e os espectros simulados para os núcleos de  $^{27}\text{Al}$  e  $^7\text{Li}$ , na figura 5.27 (a) e (b), respectivamente.

Figura 5.27: Espectros de RMN (a)  $^{27}\text{Al}$  e (b)  $^7\text{Li}$  simulados para as estruturas Li-Al-A.Li-Al-Cl hidratada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Tabela 5.16: Deslocamentos químicos (ppm), constante quadrupolar (MHz) e parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) da estrutura Li-Al-Cl com duas águas de hidratação.

Núcleo	$\delta_{\text{iso}}$ /ppm	Cq(MHz)	$\eta$
${}^{27}\text{Al}$	7,40	1,8841	0,57985
	7,22	2,0182	0,58230
	7,39	1,7864	0,59154
	7,24	2,1062	0,55895
${}^7\text{Li}$	4,26	0,1785	0,11846
	4,27	0,1893	0,11301

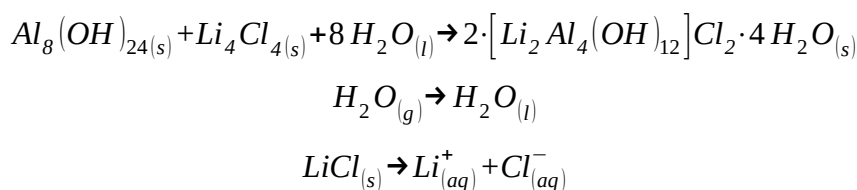
Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os resultados obtidos sugerem que a intercalação de uma segunda molécula de água no espaço interlamelar do HDL não gera alterações significativas tanto na estrutura como no comportamento do material. À vista disso, o modelo proposto é confiável e pode ser usado em simulações que necessitem da estrutura hidratada.

## 5.4 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA

### 5.4.1 Energia de Formação

A termodinâmica é particularmente útil na compreensão de processos isobáricos, permitindo dizer se uma reação libera ou absorve calor, além de prever a espontaneidade da mesma. Dessa forma, a reação proposta para o estudo da termodinâmica de formação deste HDL pode ser escrita como:



Contudo, devido a impossibilidade de se reproduzir a água no estado líquido a mesma foi simulada no estado gasoso, em uma caixa de  $20 \times 20 \times 20$  Bohr e a contribuição do valor da energia de condensação foi adicionada a equação do cálculo de energia. Os valores para a transição de fase da água a temperatura de 25°C (298,15K) foram de -44,04 e -8,60 kJ.mol<sup>-1</sup> para a entalpia e energia livre de Gibbs, respectivamente.

No que concerne ao modelo do cloreto de lítio, trata-se de um sal que possui estrutura similar ao NaCl, na qual cada cada cátion Li<sup>+</sup> esta rodeado por seis íons Cl<sup>-</sup> dispostos nos vértices de um octaedro regular. Igualmente cada anion é rodeado por seis cátions indicando uma coordenação 6:6. Trata-se de uma estrutura cúbica compacta de íons cloreto, com íons lítio ocupando todos os interstícios octaédricos. Por se tratar de um sal formado por um íon muito pequeno (Li<sup>+</sup>) possui um alto grau de hidratação, logo para que o cloreto de lítio se dissolva é necessário levar em conta a entalpia de solvatação do sal, cujo valor é -37,03 kJ.mol<sup>-1</sup> (CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 2003-2004).

Assumindo o equilíbrio termodinâmico da reação acima descrita, as energias puderam ser obtidas mediante a seguinte equação:

$$\Delta E = \frac{\left( \sum E_{\text{Produtos}} - \sum E_{\text{Reagentes}} + \Delta E_{(\text{Cond.})} + \Delta E_{(\text{Solv.})} + \Delta E_{\text{ZPE}} \right)}{(n_{Al} + n_{Li})}$$

onde E pode ser a energia livre de Gibbs (G), a entalpia (H) ou a entropia (S) e  $(n_{Al} + n_{Li})$  representa o número de cátions na célula unitária.

O valor de  $-29,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  encontrado para a entalpia padrão de formação apresentou bom acordo com o valor experimental de  $-28,01 \pm 1,22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  proposto por Wu *et. al* (WU, 2019) para uma estrutura com 2,10 moléculas de água por cloreto. O resultado obtido indica que o modelo pode ser uma ferramenta útil na investigação de propriedades termodinâmicas desse material.

Os cálculos indicam que a energia de ponto zero (ZPE) tem grande contribuição nos cálculos de variação de entropia, sendo a sua contribuição de  $4,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 16% do valor total da energia. Este resultado está em conformidade com os resultados previamente obtidos para os HDL formados por magnésio e alumínio (COSTA, 2011). Já o termo entrópico apresenta bastante relevância para a reação ( $59,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sendo fator determinante, ao contrário do observado para os HDL formados por cátions divalentes e monovalentes.

A energia livre de Gibbs do HDL demonstrou que o processo não é espontâneo ( $\Delta G^\circ = 29,86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a temperatura ambiente (298,15K). Contudo, as referências usadas na reação de formação não descrevem as condições de síntese. A literatura reporta que a reação ocorre entre a solução do sal e o hidróxido de alumínio sob agitação e aquecimento (363K). Devido a impossibilidade de se simular o cloreto de lítio em solução, bem como a falta das correções termodinâmicas na temperatura em questão, o resultado obtido, embora correto para as referências usadas, acaba por não descrever de forma fidedigna o experimento.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A estrutura ordenada e pouco cristalina dos HDL dificulta a completa determinação estrutural via difração de raios X de pó, ao mesmo tempo que a análise de espectroscopia no infravermelho é laboriosa devido à sobreposição e alargamento de bandas. Uma vez que os HDL são materiais que possuem inúmeras propriedades com uma vasta aplicabilidade, é necessário conhecer adequadamente o material, ou seja, a estrutura que o represente de forma mais estável o que favorece a análise da relação entre estrutura e o desempenho do material. Todos os dados estruturais apresentados ao longo do trabalho foram confrontados com referências experimentais obtidas na literatura, de forma a tornar os modelos propostos os mais confiáveis o possível.

Os resultados da difração de raios X mostraram que a célula proposta para a estrutura do HDL Li-Al-A é capaz de descrever acuradamente todos os modelos propostos, uma vez que os deslocamentos dos picos ( $00l$ ) apresentaram o comportamento esperado, deslocando-se para regiões de baixo  $2\theta$  para os HDL com maiores espaçamentos basais. A simulação do espectro de IV se mostrou uma eficiente ferramenta para atribuição das bandas de forma precisa, já que relataram corretamente o comportamento para cada uma das espécies foco desse estudo. A simulação dos parâmetros de RMN apontaram que a intercalação dos íons lítio na lamela do hidróxido resulta em uma distribuição mais uniforme de carga na lamela. Além disso, os dados obtidos indicaram que o ambiente químico do átomo de lítio não sofre alterações significativas em relação aos diferentes ânions testados neste trabalho, em contrapartida, o ambiente químico do átomo de alumínio é mais sensível aos diferentes ânions intercalados, principalmente no que concerne aos ânions que possuem átomos de oxigênio na estrutura.

O conhecimento obtido sobre a interação entre o ânion e a lamela permite propor rotas otimizadas para a extração seletiva de íons lítio a partir de águas naturais, fontes geotermiais e salmouras. Uma vez que lítio é extraído na forma do sal cloreto de lítio a partir das salmouras e posteriormente encaminhado para a produção do carbonato e hidróxido de lítio (produtos comerciais do beneficiamento do minério), é factível propor meios de obtenção desses materiais a partir das reações de troca iônica. Os resultados obtidos nos cálculos de diferença de densidade de carga indicam que é possível deslocar o ânion cloreto do espaço interlamelar pelos ânions hidroxila e carbonato, visto que estes interagem mais fortemente com a lamela

do que aquele. Dado que a literatura reporta a reação de de-intercalação do sal de lítio, é viável sugerir a produção tanto do hidróxido quanto do carbonato mediante as reações de intercalação e de-intercalação dos sais de lítio na estrutura da gibbsita. Além disso, com informação obtida nesse tipo de cálculo pode-se determinar dentro dessa série de ânions qual a melhor estrutura a ser usada como precursor para uma determinada reação, dado que as estruturas foco deste trabalho são as mais comuns para esse tipo de material.

A predição dos sítios mais básicos das estruturas viabiliza a compreensão de reações na região interlamelar. No caso da espécie em que o ânion interlamelar é o fluoreto, a espécie mais básica é a hidroxila da lamela. Dessa forma, as reações que ocorrem no espaço interlamelar dessa estrutura terão mecanismo diferente das demais espécies.

Ao que tudo indica, os modelos propostos são robustos o suficiente uma vez que os mesmos apresentaram boa concordância com os dados experimentais em todas as simulações feitas. Esse fato, abre precedente para que o modelo seja usado na simulação de diversas aplicações como por exemplo, a otimização do processo de diferenciação de isômeros, posto que esses HDL são conhecidos por serem utilizados para tal. Além disso, a distinção de sítios obtida mediante os cálculos de projeção de densidade de estados contribui para o aprimoramento do processo catalítico. Pela conjectura apresentada existem uma série de investigações que podem ser realizados e nas quais o modelo pode atuar como uma valiosa ferramenta.

Os próximos passos do trabalho é a proposição das estruturas hidratadas para verificar a ordem termodinâmica de troca iônica e como as moléculas de água interlamelares influenciam na estrutura do HDL. Os primeiros cálculos mostraram que o mecanismo de hidratação não obedece o padrão observado para os HDL formados por cátions divalentes e trivalentes. Os resultados obtidos mostram a formação de uma camada de hidratação entre o ânion e a lamela, sugerindo que serão necessários mais testes para tais modelos.



## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. L. (1973). **Lítio – Processos de obtenção, aplicações e perspectivas de produção no Brasil**. São Paulo: Centro Técnico Aeroespacial. 40p.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**, Saunders College Publishing Philadelphia, 1976.
- BARONI, S.; DE GIRANCOLI, S.; DAL CORSO, A.; GIANNOZZI, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n.2, p. 515-562, 2001.
- BRAGA, P. F. A.; SAMPAIO, J. A. In: **ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS NO BRASIL: USOS E ESPECIFICAÇÕES**. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p.585-603.
- BENVENUTTI, E. V.; Sólidos: In: **Química Inorgânica – Átomos, moléculas, líquidos e sólidos**. 1ª ed. UFRGS, Brasil, 2007
- BESSERGUENEV, A. V.; FRANCIS, A. M.; FRANCIS, R. J.; PROCE, S. J.; O'HARE, D. Synthesis and structure of the gibbsite intercalation compounds  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$  {X=Cl, Br,  $\text{NO}_3$ } and  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction. **Chem. Mater.**, v.9, p. 241-247, 1997.
- BRITTO, S.; KAMATH, V. P. Polytypism in the Lithium – Aluminum Layered Double Hydroxides: The  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+$  Layer as a Structural Synthom. **Inorg. Chem.**, v.50, p. 5619-5627, 2011.
- CAPELLE, K. -. In: **Revista da Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**. Livraria da Física, Juiz de Fora, 2002.
- CHISEM, I. C.; JONES, W. Ion-exchange properties of lithium aluminium layered double hydroxides. **J. Mater. Chem**, v.4, n.11, p. 1737-1744, 1994.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v.21, n.3, p. 300-311, 1998.
- COSTA, D. G. **Estudo teórico de hidróxidos lamelares com potencial aplicação tecnológica e ambiental**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2011.
- COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, F. W.; CHIARO, S. S.; LEITÃO, A. A. *Ab initio* simulation of changes in geometry, electronic structure, and Gibbs free energy caused by dehydration of hydrotalcites containing  $\text{Cl}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  counteranions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.115, p. 3531-3537, 2011.

FONSECA, C. G. **Estudo da estrutura e determinação das propriedades físico-químicas de suportes e catalisadores a base de Mg, Al e Zn.** Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2017.

FERREIRA, A.R.; KUÇUKBENLI, E.; LEITÃO, A. A.; GIRANCOLI, S. *Ab initio*  $^{27}\text{Al}$  NMR chemical shifts and quadrupolar parameters for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases and their precursors. **Phys. Rev. B**, v.84, p. 235119-1 - 235119-9, 2011.

FOOG, A. M.; DUNN, J. S.; SHYU, S.; CARY, D.; O'HARE, D. Selective ion-exchange intercalation of isomeric dicarboxylate anions into the layered double hydroxide  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . **Chem. Mater.**, v.10, p. 351-355, 1998.

FOOG, A. M.; GREEN, V. M.; HARVEY, H. G.; O'HARE, D. New separation science using shape-selective ion exchange intercalation chemistry. **Advanced Materials**, v.11, n.17, p. 1466-1469, 1999.

FOOG, A. M.; O'HARE, D. Study of the intercalation of lithium salt in gibbsite using time resolved in situ X-ray diffraction. **Chem. Mater.**, v.11, p. 1771-1775, 1999.

GIANOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R. QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulation of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p. 395502, 2009.

GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. Bases Físicas da Espectroscopia RMN. In: **Ressonância Magnética Nuclear**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. cap. 2, p. 39-61.

GREENPEACE. In: O crime da vale em Brumadinho. Disponível em: <<https://www.greenpeace.org/brasil/o-crime-da-vale-em-brumadinho/>> Acessado em 01 de maio de 2019.

GUPTA, S.; AGARWAL, D.D.; BANERJEE, S. Lithium Aluminium Layered Double Hydroxides: Synthesis and Application Poly (Vinyl Chloride). **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v.61, n.13, p. 985-998, 2012.

HARRIS, R. K.; KOWALEWSKI, J.; DE MENEZES, S. C. **International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Division Commission on Molecular Structure and Spectroscopy. Parameters and symbols for use in nuclear magnetic resonance (IUPAC recommendations 1997).** *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 36, n.2, p. 145 – 149, 1998.

HETTERLEY, R. D.; MACKAY, J. T. A.; JONES, Y. Z.; KHIMYAK, A. M.; FOGG, A. M.; KOZHEVNIKOV, I. V. One-step conversion of acetone to methyl isobutyl ketone over Pd-mixed oxide catalysts prepared from novel layered double hydroxides. **Journal of catalysis**, v.258, p. 250-255, 2008.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v.136, n.3B, p. 864 – 871, 1964.

HOU, X.; BISH, D. L.; WANG, S.; JOHNTSON, C. T.; KIRKPATRICK, R. J. Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides. **American Mineralogist**, v.88, p. 167-179, 2003.

HOU, X.; KIRKPATRICK, R. J. Thermal evolution of the Cl—LiAl<sub>2</sub> Layered Double Hydroxide: A multinuclear MAS NMR and XRD Perspective. **Inorg. Chem.**, v.40, p. 6397-6404, 2001.

HOU, X.; LI, H.; HE, P.; SUN, Z.; LI, S. Structural and electronic analysis of Li/Al layered double hydroxides and their adsorption for CO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v.416 p. 411-423, 2017.

ISUPOV, V. P.; GABUDA, S. P.; KOZLOVA, S. G.; CHUPAKINA, L., É. Structural mechanism of selective binding of lithium on a solid matrix of Al(OH)<sub>3</sub> from aqueous solutions. **Journal of Structural Chemistry**, v.39, n.3, p. 362-366, 1998.

IUPAC. In: **Gold Book**. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/>>. Acessado em agosto de 2018.

JAMBRINA, P. G.; ALDEGUNDE, J. Computational Tools for the study of biomolecules. In: **Tools for Chemical Product Design**. Elsevier, 2016, p. 597-601.

JELLICOE, T. C.; FOOG, A. M. Synthesis and characterization of layered double hydroxides intercalated with sugar phosphates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.73, p. 1496-1499, 2012.

JUNIOR, A. R. F. Estudo teórico da adsorção de siloxanos sobre superfícies da  $\gamma$ -alumina. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2013.

KOZLOVA, S. G.; GABUDA, S. P.; ISUPOV, V. P.; CHUPAKINA, L. É. Using NMR in structural studies of aluminum hydroxide intercalation compounds with lithium salts. **Journal of Structural Chemistry**, v.44, n.2, p. 198-205, 2003.

KEMP, T. F.; SMITH, M. E.; Quadfit – a new cross – platform computer program for simulation of NMR line shape from solids with distributions of interaction parameters. **Solid State Nuclear Magn. Resson.**, v. 35, n.4, p. 243- 252, 2009.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v.140, n.4A, p. 1133-1138, 1965.

KOKALJ, A. Xcrysden – A new program for displaying Crystalline Structure and Electron Densities. **J. Molecular Graphics and Modelling**, v.17, p. 176-179, 1999.

LI, L.; DESHMANE, V. G.; PARANTHAMAN, M. P.; BHAVE, R.; MOYER, B. A.; HARRISON, S. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review. **Johnson Matthey Technol. Rev.**, v.62, n.2, p.161-176, 2018.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and physics**. CRC Press. 84th Edition. 2003-2004.

LIU, Y. T.; WANG, M. K.; CHEN, T. Y.; CHIANG, P. N.; HUANG, P. M.; LEE, J. F. Arsenate sorption on lithium/aluminum layered double hydroxide intercalated by chloride and on gibbsite: sorption isotherms, envelopes, and spectroscopic studies. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 7784-7789, 2006.

MACKENZIE, K.; TEMUJIN, J.; OKADAS, K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. **Thermochim. Acta**, v. 327, p.103-108, 1999.

MAKULSKI, W. The radiofrequency NMR spectra of lithium salts in water, reevaluation of nuclear magnetic moments for  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  nuclei. **Magnetochemistry**, v.9, n.4, p.1-12, 2018.

MYNCRIST. In: Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues. Disponível em: <<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>> . Acessado em maio de 2018.

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

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

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points of Brillouin Zone integrations. **Physics Review B**, v.14, p. 5188-5192, 1976.

Organização das Nações Unidas – ONU. In: Em fórum na China, chefe da ONU pede desenvolvimento ‘inclusivo, sustentável e durável’. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/em-forum-na-china-chefe-da-onu-pede-desenvolvimento-inclusivo-sustentavel-e-duravel/>> . Acesso em 01 de Maio de 2019.

Organização das Nações Unidas – ONU. In: ONU meio ambiente: Projetos de energia renovável nos países em desenvolvimento apoiam acordo de Paris. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/onu-meio-ambiente-projetos-de-energia-renovavel-nos-paises-em-desenvolvimento-apoiam-acordo-de-paris/>> . Acesso em 01 de Maio de 2019.

Organização das Nações Unidas – ONU. In: Recursos naturais podem contribuir para desenvolvimento da América Latina e Caribe, diz CEPAL. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/recursos-naturais-podem-contribuir-para-desenvolvimento-da-america-latina-e-caribe-diz-cepal/>> . Acesso em 01 de maio de 2019.

Organização das Nações Unidas – ONU. In: Humanidade consome recursos da Terra a taxas insustentáveis, alerta agência da ONU. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/humanidade-consome-recursos-da-terra-a-taxas-insustentaveis-alerta-agencia-da-onu/>>. Acesso em 05 de maio de 2019.

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

PARANTHAMAN, M. P.; LI, L.; LUO, J.; HOKE, T.; UCAR, H.; MOYER, B. A.; HARRISON, S. Recovery of lithium from geothermal brine with lithium-aluminum layered double hydroxide chloride sorbents. **Environmental Science and Technology**, v. 55, n.22, p.13481-1 – 13481-6, 2018.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.; Generalize gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v.77, n.18, p. 3865, 1996.

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

RESS, J. R.; BURDEN, C. S.; FOGG, A. M. New Layered double hydroxides by prepared by the intercalation of gibbsite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 224, p. 36-39, 2015.

RYU, T.; HALDORAI Y.; RENGARAJ A.; SHIN, J.; HONG, H, J.; LEE, G. W., et al. Recovery of lithium ions from seawater using a continuous flow adsorption column packed with granulated chitosan-lithiummanganese oxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.55, n.26, p. 7218-7225, 2016.

SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the crystal structure of gibbsite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . **Zeitschrift für Kristallographie**, v.139, p. 129 – 135, 1974.

SBRACCIA, C. Forces, dynamics, and optimizations. In: **Quantum Espresso hands-on tutorial. DEMOCRITOS**. Democritos Modelling Center of Research in Atomistic Simulation, 2005.

STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J. In: **Core conceptions in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry**. Wiley. England, 2007, cap. 1, p. 21.

SIHOMBING, R.; KRISNANDI, Y. K.; WIDYA, R.; LUTHFYAH, S. Z.; YUNARTI, R. T. Adsorption of phosphate ion in water with lithium-intercalated gibbsite. **Makara Journal of Science**, v.19. n.4, p. 131-136, 2015.

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

SILVA, A. L. B. B. In: **Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido**. 1ª Ed. São Carlos, 2005, p. 7-25.

SHUMAKER, J. L.; CROFCHECK, C.; TACKETT, S. A.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; JI, Y.; CROCKER, M.; TOOPS, T. J. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.82, p. 120-130, 2008.

TARASOV, K. A.; ISUPOV, V. P.; CHUPAKINA, L. É.; O'HARE, D. A time resolved, *in situ*, X-ray diffraction study of the de-intercalation of anions and cations from  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X}\cdot q\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). **Journal of Materials Chemistry**, v.14, p. 1443-1447, 2004.

THOMAS, G. S.; KAMATH, P. V. The double hydroxide of Al with Li: mechanism of formation and reversible thermal behaviour. **Materials Research Bulletin**, v.37, p. 705-713, 2002.

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

VAISS, V. S. **Investigação dos mecanismos de reação de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  e sarin com com hidróxidos duplos lamelares por cálculos *ab initio***. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2011.

WANG, S.; CHENG, C.; TZOU, Y.; LIAW, R.; CHANG, T.; CHEN, J. Posphate removal from water using lithium intercalated gibbsite. **Journal of Hazardous Materials**, v.147, p. 205-212, 2007.

WILLIAMS, G. R.; O'HARE, D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v.16, p. 3065-3074, 2006.

WU, L.; LI, L.; EVANS, S. F.; ESKANDER, T. A.; MOYER, B.A.; HU, Z.; ANTONICK, P. J.; HARRISON, S.; PARANTHAMAN, M. P.; RIMAN, R.; NAVROTSKY, A.; Lithium aluminum-layered double hydroxide chlorides (LDH): Formation enthalpies for lithium ion capture. **Journal of the American Ceramic Society**, v.102, p. 2398-2404, 2019.