

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIEL MACHADO SILVA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE HIDROXISSAIS LAMELARES  
DO TIPO GORDAÍTA

CURITIBA

2020

GABRIEL MACHADO SILVA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE HIDROXISSAIS LAMELARES  
DO TIPO GORDAÍTA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

S586s Silva, Gabriel Machado  
Síntese, caracterização e reatividade de hidroxissais lamelares do tipo gordaíta [recurso eletrônico] / Gabriel Machado Silva – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

1. Hidroxissais lamelares. 2. Reatividade (Química). I. Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Título.

CDD: 547.27

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de GABRIEL MACHADO SILVA intitulada: **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE HIDROXISSAIS LAMELARES DO TIPO GORDÁITA**, sob orientação do Prof. Dr. FERNANDO WYPYCH, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de Março de 2020.



FERNANDO WYPYCH

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



SHIRLEY NAKAGAKI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



GUILHERME SIPPEL MACHADO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Este trabalho, como um **símbolo** de conclusão, é dedicado aos meus pais,  
**Ana Lúcia e Dilmar,**  
pelo cuidado, pela **responsabilidade,**  
pelo fomento, pela **compreensão** e pela educação,  
por sempre desejarem o **melhor** para mim e me fornecerem o **melhor** possível  
por **criar** sua criança — *for raising their child*  
e por **deixá-la** crescer sozinha eventualmente  
ao longo de **metade** de suas vidas,  
ao longo de **toda** a minha vida,  
hoje, em **vida**  
e para sempre, em **mente**  
**durarão,** comigo.

Dedico, além disso, a todos que sofrem ou sofreram de **transtornos da alma**  
e àqueles que **amam** pessoas assim  
na infinidade da aleatoriedade, há **liberdade**  
com **infinidade** de possibilidades  
tudo **sempre tem um jeito.**

## AGRADECIMENTOS

É, no mínimo, necessário homenagear e agradecer os personagens que tiveram papel importante ao longo do desenvolvimento deste trabalho, que também é símbolo de fechamento de uma fase importante na minha vida.

Agradeço aos **meus pais** por tornar possível a contínua busca pelo conhecimento, por todo amor, carinho, e evolução, pelo sustento financeiro e afetivo ao longo da minha vida acadêmica, e estarem sempre ao meu lado;

ao meu orientador, **Prof. Dr. Fernando Wypych**, pela confiança, por ceder e incentivar autonomia, por estar sempre disponível e por mostrar alternativas quando eu não as via, por sempre instigar a busca pela melhoria e por mostrar paciência e compreensão;

aos professores da banca avaliadora de qualificação e de defesa de dissertação, **Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Giovana Gioppo Nunes**, **Prof. Dr. Guilherme Sippel Machado**, em especial a **Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Shirley Nakagaki**, que acompanhou meu trabalho desde o início da pós-graduação, exigente por qualidade — e portanto promovendo esta qualidade. Agradeço esses professores, além das grandes sugestões de melhorias no meu trabalho, por, principalmente, incitar a retomada da minha curiosidade epistemológica freireana que acabou por se perder no meio da psicopatia desenvolvida — curiosidade, esta, que se mostra como a Vontade que move o cientista;

a **Breno Otávio Camargo**, por ser meu companheiro por grande parte desta jornada, que mesmo com os próprios obstáculos a superar sempre tentou ser compreensivo, e essa empatia e compaixão é a maior expressão de amor que um humano pode dar;

a **Luis Octavio de Araujo**, *aspie*, agora mestre em físico-química computacional pela UTFPR, que compartilhou comigo dores e desafios, ajudando-me a seguir em frente;

aos meus **amigos** por serem compreensivos e estarem sempre dispostos a me ouvir, mesmo com as próprias dificuldades da vida, e sempre poderem me fornecer momentos de alegria e de prazer por viver;

à **Vida**, mesmo que seja peculiar, que, em meio à sua aleatoriedade e natureza caótica, nos entrega desafios e ferramentas para vencê-los das formas mais diversas, com uma aparente finalidade de nos tornar as melhores versões de nós mesmos e sempre superarmos nosso estado anterior, em um rumo onde “estados” perdem sentido e dá lugar à “mudança”, que se torna, ironicamente, uma constante: *amor fati*;

aos **colegas de laboratório**, por me acompanharem ao longo desses dois anos de estudo compartilhando conversas no RU, seus conhecimentos científicos e experiências de vida;

à **Universidade Federal do Paraná**, como universidade, *ūniversitās*, — *uni-* (“um”), + *versus* (particípio de *vertere* “tornar-se”), portanto o todo que se torna um —, por ser o que a própria etimologia a define, com sua atuação em prol do conhecimento não apenas para formar profissionais com conhecimento técnico — como frequentemente se faz pensar no paradigma tecnicista do sistema cartesiano —, mas para formar indivíduos instrumentalizados dentro de sua subjetividade que saem da universidade decodificando o mundo das mais completas formas, para nunca deixarem de aprender. Sou grato à instituição por estar de portas abertas para quem busca o conhecimento seja de que *área* for — como um mestrando em química realizando disciplinas na Filosofia, a fim de descobrir que no fundo não há *áreas* para quem quer apenas crescer como humano —, e fazer o serviço mais importante para o crescimento do indivíduo: educar;

ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da UFPR, por seguir os passos da universidade e por buscar formar os profissionais, mestres e doutores, mais completos, com alto nível de conhecimento técnico, científico e experiência de ensino, e às suas coordenadoras enquanto fui aluno **Jáisa Fernandes Soares** e **Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata** que além de incentivar a extensão da atividade universitária além do puro estudo, também sempre mostraram-se disponíveis por ajudar os alunos-pessoas por trás dos alunos-pesquisadores; assim como ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR pelas análises de MET, MEV, EDS e SAED, e ao Laboratório Multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios X (LORXI-UFPR) pela utilização do equipamento de difração de raios X pelos projetos FINEP CT-INFRA 793/2004 e 3080/2011;

às **agências de fomento**, aqui em especial à **CAPES**, por tornar o trabalho de desenvolvimento científico nas universidades federais — naturalmente, inclusive este — possível, sendo as maiores propulsoras do desenvolvimento de conhecimento, seja em ciência, filosofia ou tecnologia. Pesquisadores são os profissionais que criam e descobrem, os que aumentam o tesouro de conhecimento da humanidade. Em retórica, qual seu valor?

Enfim, **agradeço a todos aqueles que foram**, em uma palavra, **compreensíveis** comigo neste período, e agradeço a todos que são compreensíveis sempre que podem, não os que “se colocam no lugar dos outros”, na arrogante assunção de que poderiam racionalizar a complexidade da subjetividade irrepresentável do outro; mas os que praticam a mais pura empatia, que buscam compreender sem procurar razão, mas o mais puro — mesmo que confuso — sentimento.

„Heute weiß ich, daß ich gestern nichts wußte  
Morgen werde ich natürlich das wieder überlegen“

“Hoje sei que ontem nada sabia  
amanhã, naturalmente, pensarei o mesmo”

## RESUMO

Foram estudadas diferentes metodologias de síntese de hidroxissais lamelares do tipo gordaíta, de fórmula  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e do tipo osakaíta, de fórmula  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , para se obter mais informações quanto à sua reatividade e formação de diferentes estruturas por diferentes rotas sintéticas. Os estudos foram realizados com outros metais divalentes a fim de se estudar a obtenção de materiais análogos dos hidroxissais, principalmente da gordaíta, hidroxissal de grande interesse científico e tecnológico por se mostrar um trocador de cátions e de ânions. Outro método utilizado para se obter análogos de outros metais divalentes ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) dos hidroxissais foi o processo diadochy. Os compostos obtidos foram caracterizados por diferentes métodos analíticos, como difratometria de raios X de pó (PXRD), difração de elétrons em área selecionada (SAED), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/visível/infravermelho próximo por refletância difusa (DR-UV/VIS/NIR), análise termogravimétrica (TGA/DTG), espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (MEV e MET). As análises mostraram que a metodologia mais citada para a obtenção da gordaíta, pela hidrólise do óxido de zinco, leva à síntese de um produto impuro, com a formação de fases de hidroxissulfato de zinco não-trocador catiônico. Uma metodologia para a síntese de uma fase pura da gordaíta com o método hidrotermal em presença de acetato foi descrita. O procedimento de purificação da gordaíta leva à remoção do NaCl intercalado e perda da capacidade de troca catiônica do hidroxissal. A reação de interconversão da osakaíta em gordaíta também foi estudada, mostrando-se possível a obtenção da gordaíta tratando-se a osakaíta com altas concentrações de NaCl. As metodologias para a obtenção da gordaíta pelos métodos de adição de hidróxido e interdifusão de amônia em meio aquoso não levaram a resultados satisfatórios, assim como as metodologias com ZnO e acetato, para análogos dos hidroxissais com outros metais divalentes. O processo diadochy se mostrou eficaz na incorporação parcial de íons metálicos divalentes no domínio intralamelar dos hidroxissais, mostrando a possibilidade da obtenção de fases análogas desses hidroxissais e, inclusive, da ocorrência de minerais com as composições  $\text{NaZn}_{4-x}\text{M}_x(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}_{4-x}\text{M}_x(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , com  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$  e  $\text{Ni}$ .

**Palavras-chave:** Gordaíta; Osakaíta; Diadochy; Hidroxissais lamelares; Trocador catiônico; Trocador aniônico; Reatividade.

## ABSTRACT

Different synthesis methodologies for the synthesis of the hydroxide salts gordaite, of formula  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , and osakaite, of formula  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , were studied in order to obtain more information about their different structures and their reactivity by different synthetic routes. The experiments were carried out with divalent metals other than  $\text{Zn}^{2+}$  for studying the possibility of yielding materials analogous to the studied hydroxide salts, specially gordaite, hydroxide salt of great scientific and technological interest due to its capability of exchanging cations and anions. Another method for obtaining analogous phases of other divalent metallic ions ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) was the diadochy process. The synthesized compounds were characterized by different analytical methods such as X ray powder diffraction (PXRD), selected area electron diffraction (SAED), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance UV/VIS/NIR spectroscopy (DR-UV/VIS/NIR), thermogravimetric analysis (TGA/DTG), inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and scanning and transmission electronic microscopies (SEM and TEM). These analysis showed that the most cited methodology for synthesizing gordaite, by ZnO hydrolysis, yields an impure product, with the formation of zinc hydroxide sulfate non-cation-exchanger phases. A methodology for synthesizing a pure phase of gordaite, by the hydrothermal method in presence of acetate ion, was depicted. The purifying procedure of gordaite leads the the leaching of the intercalated NaCl and loss of cationic exchanger properties of the hydroxide salt. The interconversion reactions of osakaite into gordaite was studied as well, by treating osakaite phases with high concentrations of NaCl. The methodologies for obtaining gordaite with other divalent metallic ions by adding hydroxide anions to the medium and by ammonia interdiffusion in aqueous medium did not lead to satisfactory results, as well as the other methodologies with ZnO and acetate. The diadochy process showed to be an effective method for partial incorporation of metallic divalent ions into the intralayer domain of the previously synthesized hydroxide salts. This evidenced the possibility of synthesizing analogous phases to the hydroxide salts in laboratory as well as the occurrence of minerals of compositions  $\text{NaZn}_{4-x}\text{M}_x(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zn}_{4-x}\text{M}_x(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Co}$  and  $\text{Ni}$ .

**Keywords:** Gordaite; Osakaite. Diadochy; Layered hydroxide salts; Cation exchanger; Anion exchanger; Reactivity.

## ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene Synthesemethoden für die Synthese der geschichteten Hydroxysalze vom Gordait-Typ, mit der Formel  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , und vom Osakait-Typ, mit der Formel  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden untersucht, um weitere Informationen über ihre unterschiedlichen Strukturen und ihre Reaktivität auf verschiedenen Synthesewegen zu erhalten. Die Experimente wurden mit anderen zweiwertigen Metallionen als  $\text{Zn}^{2+}$  durchgeführt, um die Möglichkeit zu untersuchen, neuen Materialien zu erhalten, die diesen Hydroxidsalze analog sind, insbesondere Gordait, der ein geschichtetes Hydroxidsalz von großem wissenschaftlichem und technologischem Interesse ist, da es sich als Kation- und Anionenaustauscher zeigt. Ein weitere Methode zur Herstellung von Materialien zu untersuchen, die analog zu den untersuchten Minerale sind, jedoch andere zweiwertige Metalle ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , und  $\text{Cu}^{2+}$ ) aufweisen, war das Diadochieverfahren. Die erhaltenen Verbindungen wurden durch verschiedene analytische Methoden charakterisiert, wie Pulverröntgenbeugung (PXRD), Elektronenbeugung im ausgewählten Bereich (SAED), Fourier-Transform-Schwingungsspektroskopie im Infrarotbereich (FTIR), Elektronenabsorptionsspektroskopie im Ultraviolett-/Sichtbar-/Naheinfrarotbereich durch Reflexionsvermögen (DR-UV/VIS/NIR), thermogravimetrische Analysen (TGA/DTG), optische Emissionsspektroskopie durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) sowie Raster- und Transmissionselektronenmikroskope (SEM und MET). Die Analysen zeigten, dass die am häufigsten genannte Methode zum Synthese vom Gordait, durch Hydrolyse von Zinkoxid, eines unreines Produkt unter Bildung von Zinkhydroxysulfat-Nichtkationischaustauscherphasen ergibt. Eine Methode zur Synthese einer reinen Phase vom Gordait nach dem hydrothermalen Methode in Gegenwart von Acetationen wurde dargestellt. Das Reinigungsverfahren vom Gordait führt zum Auslaugen des interkalierten NaCl und zum Verlust der Kationenaustauscheigenschaften des Hydroxysalz. Die Interkonversionsreaktion von Osakait in Gordait (und umgekehrt) wurde ebenfalls untersucht, indem Osakaitphasen mit hohen NaCl-Konzentrationen behandelt wurden. Die Methoden zur Herstellung von Gordait mit anderen zweiwertigen Metallionen Analoga durch Zugabe von Hydroxid- und Ammoniak-Interdiffusion in wässrigem Medium führten nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen, ebenso wie die Methoden mit ZnO und Acetat. Der Diadochieverfahren erwies sich als ein wirksames Verfahren zum teilweisen Einbau von zweiwertiger Metallionen in den Intraschichtbereich der zuvor synthetisierten Hydroxysalze. Dies zeigte die Möglichkeit der Synthese analoge Phasen zu den Hydroxysalzen im Labor zu erhalten sowie das Auftreten von Mineralien mit den Zusammensetzungen  $\text{NaZn}_{4-x}\text{M}_x(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}_{4-x}\text{M}_x(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , wobei  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$  und  $\text{Ni}$ .

**Stichwörter:** Gordait; Osakait; Diadochieverfahren; Geschichteten Hydroxysalze; Kationenantauscher; Anionenantauscher; Reaktivität.

## RÉSUMÉ

Diverses méthodologies de synthèse d'hydroxysels lamellaires de type gordaite, de formule  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et de type osakaite, de formule  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ont été étudiées pour obtenir plus d'informations sur leur réactivité et formation de différentes structures par différentes voies synthétiques. Les études ont été réalisées avec d'autres métaux divalents afin d'étudier l'obtention de matériaux analogues à ces hydroxysels, principalement la gordaite, hydroxysel de grand intérêt scientifique et technologique car il se révèle être un échangeur de cations et d'anions. Une autre méthode utilisée pour obtenir des analogues d'autres métaux divalents ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) de ces hydroxysels était le processus de diadochie. Les composés obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes analytiques, telles que la diffraction aux rayons X de poudre (PXRD), la diffraction des électrons dans zone sélectionnée (SAED), la spectroscopie vibrationnelle infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie électronique ultraviolet/visible/proche infrarouge par réflectance diffuse (DR-UV/VIS/NIR), analyse thermogravimétrique (TGA / DTG), spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ainsi que microscopies électroniques à balayage et à transmission (SEM et MET). Les analyses ont montré que la méthodologie la plus fréquemment citée pour l'obtention de la gordaite, par hydrolyse de l'oxyde de zinc, conduit à la synthèse d'un produit impur, avec formation de phases d'hydroxysulfate de zinc non-échangeur cationique. Une méthodologie pour la synthèse d'une phase de gordaite pure avec la méthode hydrothermale en présence d'acétate a été décrite. La procédure de purification de gordaite conduit à la enlèvement du NaCl intercalé et à la perte de la capacité d'échange cationique du hydroxysel lamellaire. La réaction d'interconversion de l'osakaite à gordaite (et vice versa) a également été étudiée, montrant qu'il est possible d'obtenir la gordaite en traitant l'osakaite avec des concentrations élevées de NaCl. Les méthodologies d'obtention de les analogues de la gordaite avec d'autres métaux divalent par les méthodes d'addition d'hydroxyde et d'interdiffusion d'ammoniac en milieu aqueux n'ont pas donné de résultats satisfaisants, tout comme les méthodologies avec ZnO et acétate. Le processus de diadochie s'est révélé efficace dans l'incorporation partielle d'ions métalliques divalents dans le domaine intralamellaire des hydroxysels synthétisés précédemment. Cela a montré la possibilité d'obtenir des phases analogues de ces hydroxysels en laboratoire et, même, de la présence de minéraux avec les compositions  $\text{NaZn}_{4-x}\text{M}_x(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Zn}_{4-x}\text{M}_x(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , où  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Co}$  et  $\text{Ni}$ .

**Mot-clés:** Gordaite ; Osakaite; Diadochie ; Hydroxysels lamellaires ; Échangeur de cations ; Échangeur d'anions ; Réactivité.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática da visão lateral da estrutura do hidroxacetato de níquel obtida por PXRD (reportado por Poul <i>et al.</i> <sup>[40]</sup> ), mostrando suas regiões e parâmetros estruturais. Átomos de hidrogênio dos grupos metila e dos OH <sup>-</sup> das lamelas não são mostrados. ....	33
<b>Figura 2.</b> Comportamento da equação de Eyring-Polanyi em função de $\Delta^\ddagger G^\ominus$ <b>(a)</b> e de $T$ <b>(b)</b> . ....	38
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de intercalação mostrando as energias necessárias ( $E_n$ ) para separar as espécies <i>bulk</i> A <b>(a)</b> e B <b>(b)</b> , e as forças intermoleculares envolvidas que são enfraquecidas na separação e na união das espécies <b>(c)</b> . ....	40
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática idealizada da visão lateral de diferentes politipos no empilhamento de lamelas em sistemas hexagonais (representação com lamelas genéricas). ..	42
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da visão lateral da estrutura da brucita <b>(a)</b> , HSL do tipo I, o hidroxacetato de níquel <b>(b)</b> , HSL do tipo IIa, o hidroxiclreto de zinco <b>(c)</b> , HSL do tipo IIb, o hidroxinitrato de zinco <b>(d)</b> , e o hidroxissulfato de zinco <b>(e)</b> . ....	43
<b>Figura 6.</b> Mecanismo esquematizado do equilíbrio químico entre a amônia e a água. ....	48
<b>Figura 7.</b> Mecanismo esquematizado de formação de hidróxido em meio aquoso pelo equilíbrio do íon acetato com a água. ....	48
<b>Figura 8.</b> Curva da constante de equilíbrio de dissociação do ácido acético em água em função da temperatura. Adaptado de Harned. <sup>[161]</sup> ....	49
<b>Figura 9.</b> Estrutura cristalina resolvida da gordaíta, vista na direção [100] e na direção basal [001]. ....	51
<b>Figura 10.</b> Fotografias e micrografia eletrônica de cristais naturais de gordaíta. <sup>[184],[185]</sup> ....	53
<b>Figura 11.</b> Fotografias de cristais de thérèsemagnanita (avermelhados). <sup>[188]</sup> ....	53
<b>Figura 12.</b> Representação esquemática das estruturas dos HSLs análogos à gordaíta ao longo dos eixos cristalográficos $a$ (visão lateral) e $c$ (visão superior): hidroxiclreto de zinco (simonkolléita, <b>SMK</b> ) <sup>[191]</sup> <b>(a)</b> , e hidroxissulfato de zinco (osakaíta, <b>OSK</b> ) <sup>[192]</sup> <b>(b)</b> . As moléculas de água intercaladas foram omitidas para melhor visualização. ....	54
<b>Figura 13.</b> Desdobramento dos orbitais $d$ devido às repulsões intereletrônicas de simetria esférica, do campo de simetria $O_h$ e do campo de simetria $T_d$ . ....	58
<b>Figura 14.</b> Diagrama de orbitais moleculares dos sítios octaédricos nos hidroxissais lamelares com ligantes $\sigma$ -doadores. ....	59

<b>Figura 15.</b> Diagrama de orbitais moleculares dos sítios tetraédricos nos hidroxissais lamelares com ligantes $\sigma$ -doadores. ....	59
<b>Figura 16.</b> Gráficos da densidade eletrônica da molécula livre de água <b>(a)</b> , do aduto de ligante água ligado a um íon zinco(II), mostrando alto caráter iônico na ligação química e diminuição de densidade eletrônica na ligação O–H <b>(b)</b> .....	60
<b>Figura 17.</b> Diagrama de orbitais moleculares dos sítios tetraédricos nos hidroxissais lamelares com ligantes $\pi$ -doadores. ....	61
<b>Figura 18.</b> Definição de dureza e de maciez em termos da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. <sup>[199]</sup> .....	62
<b>Figura 19.</b> Diagramas de orbitais moleculares envolvendo ligações entre espécies duras (ligação iônica) e espécies macias (ligação covalente). ....	64
<b>Figura 20.</b> Diagramas de desdobramento de campo cristalino octaédricos e tetraédrico para os íons divalentes de zinco <b>(a)</b> , cobre <b>(b)</b> , níquel <b>(c)</b> , cobalto <b>(d)</b> e manganês <b>(e)</b> . ....	68
<b>Figura 21.</b> Diagramas de estados dos íons de configuração $d^8$ em campo octaédrico <b>(a)</b> e $d^7$ em campos octaédricos <b>(b)</b> e tetraédricos <b>(c)</b> . ....	69
<b>Figura 22.</b> Desdobramentos dos níveis de energia dos orbitais moleculares, configurações eletrônicas e estados eletrônicos e relação das transições eletrônicas entre os estados eletrônicos no campo cristalino e sua comparação com as transições de transferência de carga MLCT e LMCT, e atribuição dessas transições nos espectros de absorção.....	71
<b>Figura 23.</b> Metodologia de purificação e secagem dos produtos sintetizados neste trabalho. 73	
<b>Figura 24.</b> Metodologia de síntese da gordaíta <b>(a)</b> e da osakaíta <b>(b)</b> por meio da hidrólise do óxido de zinco.....	74
<b>Figura 25.</b> Metodologia para a reação de conversão da osakaíta previamente sintetizada à gordaíta pelo tratamento com diferentes concentrações de NaCl.....	75
<b>Figura 26.</b> Metodologia para a síntese da gordaíta pelo método hidrotermal em presença de acetato de zinco. ....	76
<b>Figura 27.</b> Metodologia para o estudo do comportamento dos íons metálicos frente à adição de hidróxido de sódio. ....	77
<b>Figura 28.</b> Metodologia utilizada para o estudo da interdifusão de amônia em meio aquoso.78	
<b>Figura 29.</b> Metodologia aplicada para o processo diadochy com gordaíta como material inicial. ....	79
<b>Figura 30.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos gordaíta e osakaíta sintetizados pelo método de síntese por hidrólise de ZnO em presença dos ligantes. ....	85

<b>Figura 31.</b> Difratogramas de comparação, focando em maiores ângulos, entre o sólido resultante da síntese da gordaíta e o ZnO reagente. ....	87
<b>Figura 32.</b> Micrografias obtidas por MEV em diferentes magnificações de objetiva <b>(a)</b> ; MET <b>(b)</b> e espectro de SAED <b>(c)</b> das partículas de <b>GOR-ZnO</b> sintetizadas pelo método da hidrólise do ZnO. ....	87
<b>Figura 33.</b> Comparação dos difratogramas da osakaíta em amostras secas ou ainda úmidas <b>(a)</b> , e espectro de EDS das amostras secas <b>(b)</b> . ....	88
<b>Figura 34.</b> Micrografias obtidas por MEV <b>(a)</b> , por MET <b>(b)</b> e espectro de SAED das partículas de osakaíta sintetizadas pelo método com ZnO. ....	90
<b>Figura 35.</b> Medidas de TGA/DTG da amostra de <b>GOR-ZnO</b> . ....	92
<b>Figura 36.</b> Espectros de EDS dos produtos de síntese da <b>GOR-ZnO</b> e da <b>GOR-ZnOi</b> , com troca de fontes de íons. ....	95
<b>Figura 37.</b> Difratogramas de raios X dos produtos das sínteses da gordaíta em função crescente da concentração de $\text{Cl}^-$ , como mostrado na Tabela 11. ** refere-se à concentração descrita no método clássico da síntese da gordaíta. ....	97
<b>Figura 38.</b> Difratogramas de raios X dos produtos das sínteses com concentração de íons cloreto variada após várias lavagens. ** refere-se à concentração descrita no método clássico da síntese da gordaíta. ....	98
<b>Figura 39.</b> Representação esquemática dos sítios tetraédricos de zinco das lamelas de gordaíta, com a ligação Zn-Cl e osakaíta, com a ligação Zn-OH <sub>2</sub> na reação de interconversão gordaíta→osakaíta. ....	99
<b>Figura 40.</b> Diagrama de orbitais moleculares da ligação Zn-Cl e ataque nucleofílico do HOMO do ligante água no LUMO do $[\text{tetZn-Cl}]^+$ . ....	99
<b>Figura 41.</b> Representação esquemática da reação OSK → GOR, ilustrando o aumento na distância basal d. ....	101
<b>Figura 42.</b> Difratogramas de raios X dos tratamentos de OSK-ZnO com diferentes concentrações de NaCl. ....	102
<b>Figura 43.</b> Relação entre as distâncias basais d reportadas para os hidroxissulfatos de zinco e para a gordaíta em função do seu grau de hidratação. ....	103
<b>Figura 44.</b> Difratogramas de raios X do produto obtido pelo tratamento hidrotermal com acetato ( <b>GOR-OAc</b> ) e da gordaíta obtida pelo método clássico por hidrólise de ZnO ( <b>GOR-ZnO</b> ). ....	108

<b>Figura 45.</b> Espectros de FTIR, de 400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ , do produto obtido pelo tratamento hidrotermal com acetato ( <b>GOR-OAc</b> ) e da gordaíta obtida pelo método clássico por hidrólise de ZnO ( <b>GOR-ZnO</b> ).....	109
<b>Figura 46.</b> Representação esquemática dos estados e modos vibracionais da molécula de água sozinha e acoplada a outra molécula em um diagrama de níveis de energia — com geometria otimizada a nível teórico de B3LYP/def2-TZVP( <b>a</b> ); indicação das espécies de moléculas de água e ligantes hidróxido na estrutura da gordaíta fixos em ambientes químicos em especial ( <b>b</b> ). .....	110
<b>Figura 47.</b> Modos normais de vibração do ligante aqua em ordem crescente de energia. ....	112
<b>Figura 48.</b> Diagrama de energia dos modos normais de vibração do sulfato e correlação com as suas simetrias $T_d$ e $C_{3v}$ .....	114
<b>Figura 49.</b> Imagens obtidas por MEV em diferentes magnificações ( <b>a</b> ), MET ( <b>b</b> ), e espectro de SAED ( <b>c</b> ) da gordaíta sintetizada por meio do método com acetato ( <b>GOR-OAc</b> ).....	117
<b>Figura 50.</b> Curvas de TGA e DTG da amostra <b>GOR-OAc</b> .....	118
<b>Figura 51.</b> Difratomogramas de raios X comparando-se as amostras de osakaíta produzidas pelos métodos com hidrólise de ZnO ( <b>OSK-ZnO</b> ) e com tratamento hidrotermal em presença de íon acetato ( <b>OSK-OAc</b> ).....	120
<b>Figura 52.</b> Difrátograma do produto de tratamento da OSK-OAc com altas concentrações de NaCl.....	121
<b>Figura 53.</b> Curvas de titulação das soluções contendo metais com NaOH 0,5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a 23 °C. .....	122
<b>Figura 54.</b> Difratomogramas de raios X dos sólidos obtidos nas alíquotas retiradas da titulação da solução com $\text{Zn}^{2+}$ com NaOH 0,5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . ....	123
<b>Figura 55.</b> Difratomogramas de raios X dos sólidos formados pela reação de interdifusão de amônia em meio aquoso pelo método de de Haan. ....	124
<b>Figura 56.</b> Difratomogramas de raios X dos sólidos formados pela reação de interdifusão de amônia em meio aquoso pelo método de Louër. ....	126
<b>Figura 57.</b> Comparação dos espectros de FTIR da GOR-ZnO e do produto de Zn formado pelo método de Louër de interdifusão de amônia em meio aquoso. ....	126
<b>Figura 58.</b> Fotografias dos sólidos produzidos no tratamento da GOR-ZnO na reação diadochy com sais de sulfato e sais de cloreto como fontes dos metais substituintes. ....	128
<b>Figura 59.</b> Difratomogramas de raios X dos produtos diadochy com gordaíta, utilizando sais de sulfato ( <b>a</b> ) e cloreto ( <b>b</b> ) como fontes dos metais substituintes. ....	129

<b>Figura 60.</b> Espectros de FTIR dos produtos diadochy com a gordaíta utilizando sulfatos (a) e cloretos (b) como fontes dos metais substitutos. ....	131
<b>Figura 61.</b> Diagramas de Frost <sup>a</sup> em meio ácido (a) e de Pourbaix <sup>b</sup> com $a_{Mn} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em água (b).....	132
<b>Figura 62.</b> Espectros de DR-UV/VIS/NIR para os produtos da reação diadochy da gordaíta com metais bivalentes (a) e foco em relação aos sólidos GOR-ZnO, GOR-Co e GOR-Ni (b). .....	134
<b>Figura 63.</b> Diagramas de Tanabe-Sugano em regiões de campo fraco para os ambientes de coordenação de um íon de configuração $d^7$ em simetrias octaédrica (a) e tetraédrica (b) com as transições eletrônicas permitidas por spin.....	135
<b>Figura 64.</b> Representação esquemática do sítio tetraédrico, demonstrando sua simetria $C_{3v}$ devido ao ligante $Cl^-$ com seus elementos de simetria.....	136
<b>Figura 65.</b> Relação de comprimentos de onda absorvidos por compostos coloridos e sua coloração observada, de acordo com o “círculo cromático”, com a relação entre as cores complementares em cada extremidade do triângulo.....	137
<b>Figura 66.</b> Diagrama de Tanabe-Sugano (a) e diagrama de correlação (b) para o íon de configuração $d^8$ , com as transições eletrônicas possíveis e suas atribuições.....	138
<b>Figura 67.</b> Espectros de EDS para os produtos da reação diadochy da gordaíta com metais bivalentes (a) e foco nas regiões de maior energia (b).....	140
<b>Figura 68.</b> Tendências de energias de estabilização de campo ligante e energia de preferência a sítios octaédricos para os íons divalentes de metais de transição em função da configuração eletrônica de spin alto. (a); Tendências das entalpias padrão de hidratação para os íons divalentes da primeira série de transição e valores residuais pós subtração do efeito de estabilização do campo ligante* (b). ....	142
<b>Figura 69.</b> Imagens de MEV (a) em diferentes ampliações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) do produto de substituição isomórfica da <b>GOR-Ni</b> . ....	144
<b>Figura 70.</b> Curvas de TGA e DTG da amostra <b>GOR-Ni</b> . ....	145
<b>Figura 71.</b> Imagens de MEV (a) em diferentes ampliações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) do produto de substituição isomórfica de da <b>GOR-Co</b> . ....	146
<b>Figura 72.</b> Curvas de TGA e DTG da amostra <b>GOR-Co</b> . ....	147

<b>Figura 73.</b> Imagens de MEV (a) em diferentes ampliações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) do produto de substituição isomórfica da <b>GOR-Mn</b> .....	149
<b>Figura 74.</b> Espectros de EDS de diferentes pontos da amostra de <b>GOR-Mn</b> (a) e imagem de MEV indicando os pontos analisados (b).....	149
<b>Figura 75.</b> Curvas de TGA e DTG da amostra <b>GOR-Mn</b> . ....	150
<b>Figura 76.</b> Fotografias dos sólidos produzidos no tratamento da <b>OSK-ZnO</b> na reação diadochy com sais de sulfato como fontes dos metais substituintes. ....	152
<b>Figura 77.</b> Difrátogramas de raios X de pó (a) e espectros de FTIR (b) dos produtos diadochy com a <b>OSK-ZnO</b> .....	152
<b>Figura 78.</b> Espectros de DR-UV/VIS/NIR dos produtos diadochy da osakaíta (a) e foco nas bandas menos intensas na região do visível (b). ....	153
<b>Figura 79.</b> Espectros de EDS dos produtos diadochy de osakaíta (a) e foco na região de maiores energias (b).....	154
<b>Figura 80.</b> Imagens de MEV (a) em diferentes ampliações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) da <b>OSK-Cu</b> .....	156
<b>Figura 81.</b> Imagem de MEV com ampliação de 1000 vezes do aglomerado de partículas de <b>OSK-Cu</b> (a) e espectros de EDS do material utilizando fitas de carbono e de cobre (b).....	157
<b>Figura 82.</b> Imagens de MEV (a) em diferentes ampliações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) da <b>OSK-Ni</b> .....	158
<b>Figura 83.</b> Imagens de MEV (a) em diferentes ampliações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) de <b>OSK-Co</b> .....	159
<b>Figura 84.</b> Micrografias eletrônicas de transmissão mostrando as partículas de impurezas encontradas aglomeradas ao <b>OSK-Co</b> (a) e maiores detalhes da partícula central (b).....	160
<b>Figura 85.</b> Imagens de MEV (a) em diferentes ampliações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) da <b>OSK-Mn</b> .....	161
<b>Figura 86.</b> Representação esquemática dos mecanismos de diminuição da distância basal para a estrutura da osakaíta.....	162
<b>Figura 87.</b> Diagrama de níveis de energia vibracional em relação à simetria de grupos tetraédricos, de $T_d$ , $C_{3v}$ e $C_{2v}$ .....	163

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Nomenclatura recomendada pela IUPAC para algumas espécies usadas nesse trabalho em língua inglesa (original, em itálico) e língua portuguesa. <sup>[36]</sup> .....	32
<b>Tabela 2.</b> Propriedades dos alótropos do carbono em função da sua dimensão e estrutura química. ....	34
<b>Tabela 3.</b> Comparação entre as propriedades do grafeno e de HDLs — materiais de mesma dimensão (2D, lamelares) mas de diferente composição química.....	35
<b>Tabela 4.</b> Raios iônicos dos íons divalentes utilizados em pm.* .....	67
<b>Tabela 5.</b> Quantidades de substância de NaCl utilizadas para o estudo do andamento da síntese da gordaíta pela hidrólise de ZnO. ....	74
<b>Tabela 6.</b> Quantidades de NaCl em gramas adicionadas nas diferentes reações para se estudar a conversão da osakaíta em gordaíta. ....	75
<b>Tabela 7.</b> Quantidades de substância utilizadas nos diferentes métodos sintéticos por interdifusão de amônia em meio aquoso. ....	78
<b>Tabela 8.</b> Análise de composição química por ICP-OES pela razão molar dos componentes em relação à quantidade de Zn medida das amostras de gordaíta e osakaíta sintetizadas pelo método clássico com hidrólise de ZnO. *A quantidade de Zn foi normalizada à razão de 4,000. ....	89
<b>Tabela 9.</b> Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da GOR-ZnO à fórmula anidra gordaíta. * A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.....	93
<b>Tabela 10.</b> Comparação das quantidades de substância no meio de reação em função das fontes de íons utilizadas nos métodos com hidrólise de ZnO e no método ZnOi, mantendo-se a razão da concentração de cátions do método clássico. Valores medidos em unidades de quantidade de substância, mol. ....	94
<b>Tabela 11.</b> Relações das quantidades de substância dos reagentes adicionados em cada reação de síntese da gordaíta pelo método clássico (de hidrólise de ZnO).....	96
<b>Tabela 12.</b> Relação entre as diferentes metodologias reportadas que resultaram na síntese da “nova fase” do hidroxissulfato de zinco de maior distância basal, variando-se o material sólido original, o reagente utilizado e a região do pico basal de primeira ordem com a sua respectiva distância basal. O resultado deste trabalho está marcado com *. ....	103
<b>Tabela 13.</b> Atribuições das bandas de absorção no espectro de infravermelho para o produto da reação pelo tratamento hidrotermal com acetato (GOR-OAc). <sup>a</sup> .....	114

<b>Tabela 14.</b> Análise de composição química pela razão molar dos componentes em relação à quantidade de Zn medida das amostras de GOR-OAc e comparação com GOR-ZnO e valores teóricos. *A quantidade de Zn foi normalizada à razão de 4,000. ....	117
<b>Tabela 15.</b> Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da GOR-OAc à fórmula anidra gordaíta. * A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.....	118
<b>Tabela 16.</b> Análise de composição química pela razão molar das espécies químicas em relação à quantidade de Zn medida dos produtos de gordaíta nas reações diadochy. *A quantidade de (M = Zn + M <sup>2+</sup> substituinte) foi normalizada à razão de 4,000. ....	141
<b>Tabela 17.</b> Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da <b>GOR-Ni</b> à fórmula anidra gordaíta. * A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.....	145
<b>Tabela 18.</b> Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da <b>GOR-Co</b> à fórmula anidra gordaíta. * A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.....	147
<b>Tabela 19.</b> Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da <b>GOR-Mn</b> à fórmula anidra gordaíta. *A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.....	151
<b>Tabela 20.</b> Análise de composição química pela razão molar das espécies químicas em relação à quantidade de Zn medida dos produtos de osakaíta nas reações diadochy. *A quantidade de (M = Zn + M <sup>2+</sup> substituinte) foi normalizada à razão de 4,000.....	155

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B3LYP	Funcional híbrido de 3 termos de Becke, Lee, Yang e Parr
<i>ca.</i>	Abreviação de “por volta de” (do latim, <i>circa</i> )
<i>cf.</i>	Abreviação de “conferir” (do latim, <i>confer</i> )
<i>i.e.</i>	Abreviação de “isto é” (do latim, <i>id est</i> )
DR-UV/VIS/NIR	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível por refletância difusa (do inglês <i>Diffuse Reflectance Ultraviolet/Visible/Near Infrared Spectroscopy</i> )
DTG	Termogravimetria derivada (do inglês <i>Derivative Thermogravimetry</i> )
def2-TZVP	Conjunto de funções de base de Karlsruhe “padrão” (def2-, <i>default</i> ) com polarização de valência tripla-zeta. (do inglês, <i>Triple-Zeta Valence Polarization</i> )
<i>e.g.</i>	Abreviação de “por exemplo” (do latim <i>exampli gratia</i> )
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (do inglês <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
<i>et al.</i>	Abreviação de “e outros” (do latim, <i>et alii/et aliae/ et alia</i> , para masc., fem. e neutro)
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HOMO	Orbital molecular de mais alta energia (do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
HSAB	Teoria dos ácidos e bases duros e macios de Pearson (do inglês, <i>Pearson’s Hard and Soft Acids and Bases theory</i> )
HSD	Hidroxissal Duplo Lamelar
HSL	Hidroxissal Lamelar
HST	Hidroxissal Triplo Lamelar
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão [atômica] Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> )
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )

LHS	Hidroxissal Lamelar (do inglês, <i>Layered Hydroxide Salt</i> )
LMCF	Transferência de carga do ligante para o metal (do inglês, <i>Ligand to Metal Charge Transfer</i> )
LUMO	Orbital molecular vazio de mais baixa energia (do inglês, <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MLCF	Transferência de carga do metal para o ligante (do inglês, <i>Metal to Ligand Charge Transfer</i> )
MOF	Redes metalorgânicas (do inglês <i>Metal Organic Frameworks</i> )
PXRD	Difratometria de raios X de pó (do inglês, <i>Powder X-Ray Diffraction</i> )
SAED	Difração de Elétrons em Área Seleccionada (do inglês, <i>Selected Area Electron Diffraction</i> )
TCC	Teoria do Campo Cristalina
TCL	Teoria do Campo Ligante
TGA	Termogravimetria
TLV	Teoria da Ligação de Valência
TOM	Teoria do Orbital Molecular
u.a.	Abreviação de “unidades arbitrárias”
viz.	Abreviação de “a saber, nomeadamente” (do latim <i>videlicet</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	parâmetro de rede não basal ( $a = b$ em um retículo hexagonal)
$a_J$	atividade termodinâmica da espécie J
$b$	parâmetro de rede não basal ( $a = b$ em um retículo hexagonal)
$b_J$	molalidade da espécie J
$b^\ominus$	molalidade padrão, $b^\ominus \equiv 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$B$	parâmetro de Racah relacionado à repulsão entre os elétrons $d$
$c$	velocidade da luz, $c = 299792558 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
$c$	parâmetro de rede basal
$d$	distância interplanar — distância basal se se referir a um plano (00 $l$ )
D	debye, unidade de momento de dipolo elétrico ( $1 \text{ D} \approx 3,34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ )
Da	dalton, unidade de massa atômica ( $1 \text{ Da} = 1 \text{ u} = m(^{12}\text{C})/12 = m_u$ )
$D_q$	Parâmetro de desdobramento do campo ligante (do inglês, <i>differential of quanta</i> . $10 D_q = \Delta$ )
$e$	carga elementar (unidade)
$e$	carga elementar (grandeza, $e = 1 e = 1,602176 \times 10^{-19} \text{ C}$ )
$e^-$	elétron
$E$	energia
$E_{ae}$	afinidade eletrônica
$E_g$	energia de <i>bandgap</i>
$\vec{E}$	campo elétrico
$E^\ominus$	potencial padrão de redução
$E_r$	potencial de redução da reação global
$E_{ECL}$	energia de estabilização do campo ligante
$E_{PSO}$	energia de preferência ao sítio octaédrico
eV	elétron-volt (unidade, $1 \text{ eV} \equiv 1 e \times 1 \text{ V} = 1,60217733 \times 10^{-19} \text{ J}$ )
$F$	constante de Faraday ( $F \equiv N_A e = 964853 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\vec{F}$	força termodinâmica, (força molar)
$G$	energia de Gibbs, $G \equiv H - TS$
$G_m^\ominus(\text{J})$	energia de Gibbs molar padrão da espécie J
<b>GOR</b>	gordaíta, o hidroxissulfato cloreto de sódio e zinco hexa-hidratado — $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<b>GOR-OAc</b>	fase da gordaíta sintetizada pelo método hidrotermal em presença de acetato de zinco
<b>GOR-ZnO</b>	fase da gordaíta sintetizada pelo método por hidrólise de ZnO
$h$	constante de Planck, $h = 6,62608 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
$H$	entalpia
$H^\ominus$	entalpia padrão
$\hat{H}$	operador hamiltoniano de energia total
$I$	energia de ionização
$k$	constante de Hooke para uma ligação química
$k_B$	constante de Boltzmann, $k_B = 1,3890649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
$k_T$	constante de velocidade de uma reação química
$m$	massa
$n$	ordem de difração
$n_J$	quantidade da substância J
$\text{OAc}^-$	ânion acetato, $\text{CH}_2\text{COO}^-$
<b>OSK</b>	osakaíta, o hidroxissulfato de zinco penta-hidratado — $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<b>OSK-OAc</b>	fase da osakaíta sintetizada pelo método hidrotermal em presença de acetato de zinco
<b>OSK-ZnO</b>	fase da osakaíta sintetizada pelo método por hidrólise de ZnO
$p$	pressão
$q$	carga elétrica
$Q$	quociente reacional
$r_i$	raio iônico
$R$	constante dos gases, $R = 8,31447 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S$	entropia
$S_{ij}$	integral de sobreposição entre os orbitais $\psi_i$ e $\psi_j$
<b>SMK</b>	simonkolléita
$t$	tonelada, $1 \text{ t } 10^3 \text{ kg}$
$t$	tempo
$T$	temperatura
$T_{\text{amb}}$	temperatura ambiente
$V$	volume
$V(x,y,z)$	potencial elétrico em função das coordenadas no espaço
$W_A$	trabalho de coesão da espécie química A

$W_{A-B}$	trabalho de adesão da espécie A com a espécie B
$\alpha$	tensor polarizabilidade
$\gamma$	tensão superficial
$\gamma_J$	coeficiente de atividade da espécie J
$\Gamma(x)$	representação irredutível da simetria de $x$
$\Delta$	parâmetro de desdobramento do campo ligante
$\Delta_O$	parâmetro de desdobramento do campo ligante para ambientes de coordenação de simetria octaédrica
$\Delta_T$	parâmetro de desdobramento do campo ligante para ambientes de coordenação de simetria tetraédrica.
$\Delta^\ddagger G^\ominus$	energia de Gibbs padrão de ativação
$\Delta_r G$	energia de Gibbs da reação
$\Delta H_R$	entalpia de rede
$\eta$	dureza absoluta
$\theta$	ângulo de difração
$\lambda$	comprimento de onda
$\mu$	potencial químico
$\mu^\ominus$	potencial químico padrão
$\mu_{AB}$	massa reduzida do sistema de átomos A e B
$\vec{\mu}$	momento de dipolo eletrônico
$\nu$	modo normal de vibração ou transição eletrônica
$\nu$	frequência
$\nu_e$	número de elétrons envolvidos em uma semirreação de oxirredução
$\bar{\nu}$	número de onda
$\xi$	avanço da reação
$\chi$	eletronegatividade de Mulliken
$\psi$	função de onda, orbital
$ \psi_j\rangle$	função de onda do orbital atômico
$\langle\psi_i $	complexo conjugado da função de onda $\psi_i$
$ \Psi\rangle$	função de onda do orbital molecular
$ \Psi ^2$	densidade de probabilidade
$\omega$	frequência angular, $\omega = 2\pi\nu$

§	seção
$\vec{\square}$	símbolo vetorial da grandeza $\square$
$\hat{\square}$	símbolo de operador da grandeza $\square$
d	operador diferencial
$\partial$	operador diferencial parcial
$\otimes$	operador de produto direto de representações de simetria
$\ni$	símbolo matemático para “contém como elemento” em um conjunto
$\propto$	proporcionalidade matemática
$\sim$	transformação em representação de simetria
$\equiv$	definição matemática
$\because$	porque
$\therefore$	portanto
■	fim de prova matemática
$(hkl)$	orientação da superfície cristalina com os índices de Miller $hkl$ .
$[hkl]$	orientação do eixo cristalográfico com índices de Miller $hkl$
[J]	concentração de quantidade de substância da espécie J
$\rightarrow$	seta de reação química
$\leftarrow$	seta de transição de estados em uma absorção de energia
$\rightleftharpoons$	seta de reação química em equilíbrio

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	28
1.1. NOMENCLATURA UTILIZADA NESTE TRABALHO .....	29
<b>2. MATERIAIS LAMELARES</b> .....	33
2.1. A REATIVIDADE DOS MATERIAIS LAMELARES .....	36
2.2. HIDROXISSAIS LAMELARES.....	41
2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS HIDROXISSAIS LAMELARES .....	46
<b>2.3.1. Síntese por hidrólise de óxido</b> .....	47
<b>2.3.2. Síntese por adição de hidróxido</b> .....	47
<b>2.3.3. Síntese por interdifusão de amônia em meio aquoso</b> .....	47
<b>2.3.4. Síntese pela hidrólise de acetato</b> .....	48
<b>3. A QUÍMICA DOS HIDROXISSAIS LAMELARES DE ZINCO</b> .....	50
3.1. A MINERALOGIA DA GORDAÍTA E SEUS ANÁLOGOS .....	51
3.2 A REATIVIDADE QUÍMICA DOS HIDROXISSAIS DO TIPO GORDAÍTA.....	56
<b>4. O PROCESSO DIADOCHY E SEUS EFEITOS NO CAMPO CRISTALINO DOS HIDROXISSAIS LAMELARES</b> .....	66
<b>5. OBJETIVOS</b> .....	72
<b>6. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS</b> .....	73
6.1. SÍNTESE DA GORDAÍTA POR MEIO DA HIDRÓLISE DO ÓXIDO DE ZINCO (SÍNTESE CLÁSSICA) .....	73
6.2. ESTUDO DE CONVERSÃO DA OSAKAÍTA EM GORDAÍTA.....	75
6.3. SÍNTESE HIDROTHERMAL COM ACETATO.....	76
6.4. SÍNTESE DA GORDAÍTA POR ADIÇÃO DE HIDRÓXIDO .....	76
6.5. INTERDIFUSÃO DE AMÔNIA EM MEIO AQUOSO .....	77
6.6. REAÇÕES DIADOCHY .....	78
<b>7. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	80
7.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ (PXRD).....	80
7.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	80
7.3. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DR-UV/VIS/NIR) .....	81
7.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV E EDS).....	81

7.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA (MET E SAED) .....	81
7.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	82
7.7. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE.....	82
7.8. ANÁLISE DE MODOS VIBRACIONAIS POR SIMULAÇÃO A NÍVEL TEÓRICO DE TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	82
7.9. DESCARTE E TRATAMENTO DE RESÍDUOS .....	84
<b>8. RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESES DA GORDAÍTA E SEUS ANÁLOGOS</b> .....	85
8.1. SÍNTESE CLÁSSICA DA GORDAÍTA E OSAKAÍTA .....	85
8.1.1. Síntese da gordaíta variando-se as fontes de íons.....	94
8.1.2. Síntese da gordaíta variando-se a concentração de cloreto .....	95
8.2. INTERCONVERSÃO DOS HIDROXISSULFATOS .....	97
8.2.1. Efeito do processo de lavagem da gordaíta: GOR→OSK .....	97
8.2.2. Reação de interconversão OSK→GOR.....	101
<b>9. SÍNTESE DA GORDAÍTA E DA OSAKAÍTA POR TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM PRESENÇA DO ÂNION ACETATO</b> .....	108
9.1. REAÇÃO DE INTERCONVERSÃO OSK-OAC→GOR .....	120
<b>10. SÍNTESE DA GORDAÍTA PELA ADIÇÃO DE ÍONS HIDRÓXIDO</b> .....	122
<b>11. REAÇÕES PELO MÉTODO DE INTERDIFUSÃO DE AMÔNIA EM MEIO AQUOSO</b> .....	124
<b>12. REAÇÕES DIADOCHY</b> .....	128
12.1. REAÇÕES DIADOCHY DA GORDAÍTA COM METAIS DE TRANSIÇÃO DIVALENTES .....	128
12.1.1. Diadochy da gordaíta com Ni (GOR-Ni).....	144
12.1.2. Diadochy da gordaíta com Co (GOR-Co) .....	146
12.1.3. Diadochy da gordaíta com Mn (GOR-Mn).....	148
12.2. REAÇÕES DIADOCHY DA OSAKAÍTA COM METAIS DE TRANSIÇÃO DIVALENTES .....	151
12.2.1. Diadochy da osakaíta com Cu (OSK-Cu).....	156
12.2.2. Diadochy da osakaíta com Ni (OSK-Ni).....	157
12.2.3. Diadochy da osakaíta com Co (OSK-Co) .....	158
12.2.4. Diadochy da osakaíta com Mn (OSK-Mn).....	160

<b>12.2.5. Diadochy da osakaíta com cátions trivalentes .....</b>	<b>164</b>
<b>13. CONCLUSÕES.....</b>	<b>165</b>
<b>14. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>167</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>169</b>
<b>GLOSSÁRIO .....</b>	<b>188</b>
<b>ANEXO I — HISTÓRICO ACADÊMICO .....</b>	<b>189</b>
<b>ANEXO II — PRODUÇÕES CIENTÍFICAS .....</b>	<b>190</b>
<b>ANEXO III — TABELAS DE CARACTERES PARA OS GRUPOS DE PONTO ENVOLVIDOS NESTE TRABALHO .....</b>	<b>191</b>
<b>ANEXO IV — TABELAS DE PRODUTO DIRETO PARA OS GRUPOS DE PONTO ENVOLVIDOS NESTE TRABALHO .....</b>	<b>192</b>
<b>ANEXO V — DIAGRAMAS DE TANABE-SUGANO PARA OS ÍONS METÁLICOS ESTUDADOS NESTE TRABALHO.....</b>	<b>193</b>
<b>APÊNDICE I — MÉTODO PARA ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA (SAED) PARA SISTEMAS CRISTALINOS HEXAGONAIS .....</b>	<b>195</b>
<b>APÊNDICE II — ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO ÂNION P-AMINO BENZOATO .....</b>	<b>203</b>
<b>APÊNDICE III — DEDUÇÃO DO OSCILADOR HARMÔNICO CLÁSSICO PARA A ATRIBUIÇÃO DE BANDAS NO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO.....</b>	<b>206</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os estudos sobre materiais lamelares têm se destacado na atualidade, devido às suas distintas propriedades físico-químicas, principalmente relacionadas à sua anisotropia e uma rica química que está sendo cada vez mais explorada. Eles apresentam as mais variadas aplicações tecnológicas, em diversas áreas do conhecimento, como melhoria das propriedades dos materiais, aplicação em dispositivos eletrônicos, reações químicas, e catálise, citando-se apenas alguns exemplos.

Dentre os materiais lamelares, destacam-se os hidroxissais lamelares (HSLs), de fórmula geral  $M^{II}(\text{OH})_{2-x}A_{x/m}^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $M^{II}$  simboliza um íon metálico divalente e  $A^{m-}$ , um contra-ânion que pode estar *ancorado* (*i.e.* ligado diretamente, em inglês, *grafted*) à lamela ou intercalado, hidratado ou não no espaço interlamelar. Esse tipo de material apresenta grande versatilidade de composição, e como consequência disso, diferentes propriedades físico-químicas, que ainda podem ser moduladas em função da sua morfologia. Eles são conhecidos por serem materiais trocadores aniônicos, por apresentarem, em suas lamelas, acúmulos de cargas elétricas positivas, balanceadas pela intercalação de espécies aniônicas.

Sendo cada vez mais estudados, os HSLs mostram-se úteis nas mais diversas aplicações tecnológicas,<sup>1</sup> como em reações de trocas iônicas por intercalação (interlamelar) ou diadochy (intralamelar)<sup>2-6</sup> para obtenção de materiais novos ou melhorados, ou para a retenção/liberação de íons selecionados (fertilizantes ou inibidores de corrosão),<sup>7-13</sup> imobilização e melhoria de agentes catalíticos,<sup>3,14,15</sup> cargas funcionais em compósitos poliméricos,<sup>16,17</sup> precursores de óxidos nanoestruturados,<sup>18</sup> e aplicações em materiais com propriedades magnéticas,<sup>19-22</sup> sendo muitos desses trabalhos desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa (LAQMA–UFPR).

O hidroxissulfato cloreto de zinco e sódio,  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , HSL que ocorre na forma do mineral gordaíta, se apresenta um composto de grande interesse científico e tecnológico por ser a única fase representante de HSLs trocadores catiônicos (até este trabalho), por conta da intercalação de cloreto de sódio na estrutura lamelar do hidroxissulfato de zinco, cuja estrutura, por sua vez, pode ser representada pelo mineral osakaíta  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — o análogo não-trocador catiônico da gordaíta. A gordaíta e seus análogos vêm sendo recentemente estudados extensivamente, quanto à sua capacidade de troca iônica (tanto ânions quanto cátions), estabilidade térmica, modulação de morfologia e de hidratação e possibilidade de intercalação ou imobilização de espécies químicas com atividade catalítica.<sup>3-5,23-26</sup>

A metodologia mais citada para a obtenção de fases sintéticas da gordaíta, contudo, se mostra frequentemente como uma fonte de fases impuras, com contaminação de outras fases de

hidroxissais como subprodutos, o que indica a grande importância do estudo das reações de obtenção desses materiais, a fim de se conhecer melhores metodologias para a sua síntese.

HSLs tendem a formar análogos estruturais com diferentes metais de transição, o que resulta na mesma estrutura lamelar, contudo com propriedades diferentes devido aos diferentes íons metálicos no domínio intralamelares, tal como magnetismo e cor. Sendo a gordaíta de zinco a única representante dos hidroxissais lamelares de que se tem conhecimento, a possibilidade de formação de análogos à gordaíta, com diferentes íons metálicos divalentes se mostra interessante, e um possível método de obtenção destes pode ser o processo diadochy.

Neste trabalho, fez-se, portanto, o estudo das metodologias de obtenção de fases dos hidroxissulfatos de zinco gordaíta e osakaíta e sua reatividade, tanto em síntese e capacidade de interconversão, quanto em possibilidade de obtenção de novas fases análogas com diferentes metais de transição *via* processo diadochy, organizando-se em seção de introdução e embasamento teórico (§1–§4), objetivos e metodologias aplicadas (§5–§7) e resultados e considerações finais (§8–§14).

Esse trabalho visa, além do já descrito, servir como conjunto de informações para químicos, físicos e estudantes que desejem uma introdução relativamente completa da química de HSLs e materiais lamelares, em uma linguagem mais inteligível. Além de uma rica gama de referencial de pesquisa, no final deste documento também se encontra um glossário para alguns termos específicos, assim como anexos e apêndices que possam facilitar sua leitura e interpretação.

Todas as figuras neste trabalho foram produzidas pelo próprio autor, seja por produção original, seja por adaptação de fontes devidamente referenciadas.

## 1.1. NOMENCLATURA UTILIZADA NESTE TRABALHO

Não há, atualmente, consenso na nomenclatura dos HSLs, principalmente na língua portuguesa. A recomendação, em língua inglesa, da IUPAC<sup>27</sup> para hidroxissais — sais básicos, ou sais hidróxidos (*basic salts; hydroxy-salts*) — recomendava o tratamento desses materiais como sais duplos contendo os ânions HO<sup>-</sup>, *e.g.* Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O: *pentazinc dichloride octahydroxide dihydrate*, ou dicloreto octahidróxido de pentazinc di-hidrato. De 1970, este documento da IUPAC já citava variações linguísticas que consideravam esse tipo de nomenclatura como de uso pouco frequente e recomendou o uso do prefixo “*hydroxy-*”-para esses compostos. Neste caso, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O se tornaria *zinc hydroxychloride*, ou hidroxicloreto de zinco.

A publicação da IUPAC<sup>28</sup> para a nomenclatura extensa — “nomes composicionais” — de compostos binários constituídos de espécies eletropositivas e eletronegativas (como os baseados no par cátion-ânion, simples ou mais complexos, como grupo de cátions e grupo de ânions) indica que devem ser descritos pelo critério de eletronegatividade: grupo do cátion seguido do grupo do ânion; e dentro desses grupos, utiliza-se a ordem alfabética para a nomenclatura. Em língua portuguesa, utiliza-se a preposição “de” para separar os grupos eletronegativos dos eletropositivos, tal como a conhecida nomenclatura de sais.

*e.g.*

ZnI(OH)	hidróxido iodeto <i>de</i> zinco
SrFeO <sub>3</sub>	óxido <i>de</i> ferro <i>e</i> estrôncio
Zn <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	hidróxido sulfato <i>de</i> zinco
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	cloreto hidróxido <i>de</i> zinco
NaZn <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> Cl	cloreto hidróxido sulfato <i>de</i> sódio <i>e</i> zinco

Comparando-se com a nomenclatura na língua inglesa:

ZnI(OH)	<i>zinc hydroxide iodide</i>
SrFeO <sub>3</sub>	<i>iron strontium oxide</i>
Zn <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	<i>zinc hydroxide sulfate</i>
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>zinc chloride hydroxide</i>
NaZn <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> Cl	<i>sodium zinc chloride hydroxide sulfate</i>

Quanto à construção de fórmulas, o critério de eletronegatividade dos grupos de espécies também é utilizado, do menor valor ao maior, e dentro dos grupos é utilizada a ordem alfabética.

*e.g.:*

BiClO	(ânions Cl <sup>-</sup> e O <sup>2-</sup> )
NaOCl	(ânion OCl <sup>-</sup> )
NaZn <sub>4</sub> Cl(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> (tipo <i>gordaíta</i> )	
Co <sub>4</sub> NaCl(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> (tipo <i>gordaíta</i> )	

Percebe-se que a regra da eletronegatividade e da ordem alfabética nos grupos de espécies faz com que a fórmula de materiais lamelares do tipo *gordaíta* se torne não uniforme,

o que pode refletir em um problema linguístico — e portanto de comunicação no meio científico.

A última recomendação da IUPAC, publicada em 2005 no *Livro Vermelho*,<sup>28,29</sup> indica ainda que o tipo estrutural de um composto químico deve ser expresso em itálico, permitindo outro tipo de nomenclatura dos hidroxissais de mesma composição — *e.g.*  $Zn_4(OH)_6SO_4$  (tipo *namuwita*) ou  $Zn_4(OH)_6SO_4$  (tipo *osakaíta*).

Seguindo essa mesma recomendação da IUPAC de compostos binários, utiliza-se neste trabalho também o critério de eletronegatividade para simbolizar o ânion hidróxido, lançando-se mão do símbolo  $HO^-$  para ele.

Essas diferentes recomendações, contudo, não vão ao encontro da práxis nas publicações sobre o assunto. Apesar das indicações da IUPAC, são vistos vários sistemas de nomenclatura para os hidroxissais lamelares nas produções científicas, sendo frequentemente chamados, na língua inglesa, como *hydroxide salts*, *hydroxy-salts*, ou *basic-salts*, cujos termos análogos da língua portuguesa poderiam ser sais hidróxido, hidroxissais e sais básicos. Outra notação vista é a de complexos de compostos binários, escrita como “[ $xM^{2+}(OH)_2$ ]. $[yM^{2+}A^{n-}z/n]$ . $zH_2O$ ”, onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  são coeficientes estequiométricos,  $M^{2+}$  é um metal de transição divalente,  $A^{n-}$  é o contra-ânion no espaço interlamelar (ancorado ou intercalado) de carga  $n$ . Nos trabalhos nos quais é utilizada essa notação, chama-se os materiais de “sais básicos” (*cf.* Bear *et al.*<sup>30</sup>). Para se adicionar um caráter histórico, no início dos estudos desses materiais, no começo do século XX, acreditava-se que a composição do sólido precipitado pela reação de um sal de zinco com uma solução básica era o resultado de uma reação de dupla troca *viz.*:  $ZnSO_4 + 9 NaOH \rightleftharpoons Na_2SO_4 + Zn(OH)_2 + 7 NaOH$  (*cf.* Maier, C. G., Parks, G. S., & Anderson, C.<sup>31</sup>). Ainda assim, ultimamente há trabalhos sendo publicados que ainda relatam a síntese do  $Zn(OH)_2$  a partir da precipitação de sais de zinco com soluções básicas<sup>32-35</sup> — o que não é possível, como visto adiante.

Neste trabalho, segue-se a práxis de nomenclatura dos hidroxissais utilizando-se o prefixo “hidróxi-”, seguido dos contra-ânions intercalados ou ancorados, em ordem alfabética se não houver estrutura lamelar básica na qual os novos ânions se organizem. Os cátions intercalados são colocados antes da estrutura lamelar básica na fórmula, e citadas por último no nome inteiro.

*e.g.:*

$Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 5H_2O$ : hidroxissulfato de zinco penta-hidratado

$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ : hidroxicloreto de zinco di-hidratado

$NaZn_4(OH)_6SO_4Cl \cdot 6H_2O$ : hidroxissulfato cloreto de zinco e sódio hexa-hidratado

No caso do hidroxissal  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ele não foi chamado de “hidroxiclreto sulfato” por ter estrutura lamelar semelhante ao hidroxissulfato, e não ao hidroxiclreto, pertencendo portanto à família daquele. As estruturas dos hidroxissulfatos e dos hidroxiclretos estão descritas em §2.2.

Neste trabalho também buscou-se utilizar a nomenclatura de espécies baseada em sua função química nos compostos, estando eletricamente neutras, sendo ânions ou sendo ligantes (**Tabela 1**).<sup>28</sup> Nesta tabela, chama-se a atenção para os termos marcados em negrito, que mostram o mesmo nome para duas funções distintas.

**Tabela 1.** Nomenclatura recomendada pela IUPAC para algumas espécies usadas nesse trabalho em língua inglesa (original, em itálico) e língua portuguesa.<sup>36</sup>

Espécie	Espécie neutra		ânion		ligante	
H <sub>2</sub> O	<i>water</i>	água	—	—	<i>aqua</i>	água
Cl	(Cl <sup>-</sup> ) <i>chlorine</i> ; (Cl <sup>-</sup> ) <i>chloro</i>	cloro	<i>chloride</i>	clreto	<i>chlorido</i>	clorido
OH	(HO <sup>•</sup> ) <i>hydroxyl</i> ; (HO <sup>-</sup> ) <i>hydroxy</i>	hidroxila, hidroxil	<i>hydroxide</i>	<b>hidróxido</b>	<i>hydroxido</i>	<b>hidróxido</b>
SO <sub>4</sub>	—	—	<i>sulfate</i>	<b>sulfato</b>	<i>sulfato</i>	<b>sulfato</b>

Neste trabalho, cita-se frequentemente o termo “concentração” para se referir à quantidade de substância das espécies solúveis em determinado volume de solução. Contudo, como se trata de um trabalho que envolve principalmente íons, cujos efeitos eletrostáticos contribuem significativamente para seus fenômenos físico-químicos, implicando na sua termodinâmica, a grandeza “atividade termodinâmica” deveria ser utilizada, levando-se em consideração os valores de coeficiente de atividade iônica. Nesta dissertação de mestrado não foram realizadas as correções dos valores de concentração para atividade por se tratar de um trabalho de caráter mais exploratório do que estrito e quantitativo, que necessitaria de valores e discussões mais exatas. Ainda assim, por conta do termo ser mais utilizado na área da Química Inorgânica, optou-se por citar “concentração” neste trabalho, embora em discussões termodinâmicas o conceito utilizado seja, na verdade, o de atividade.

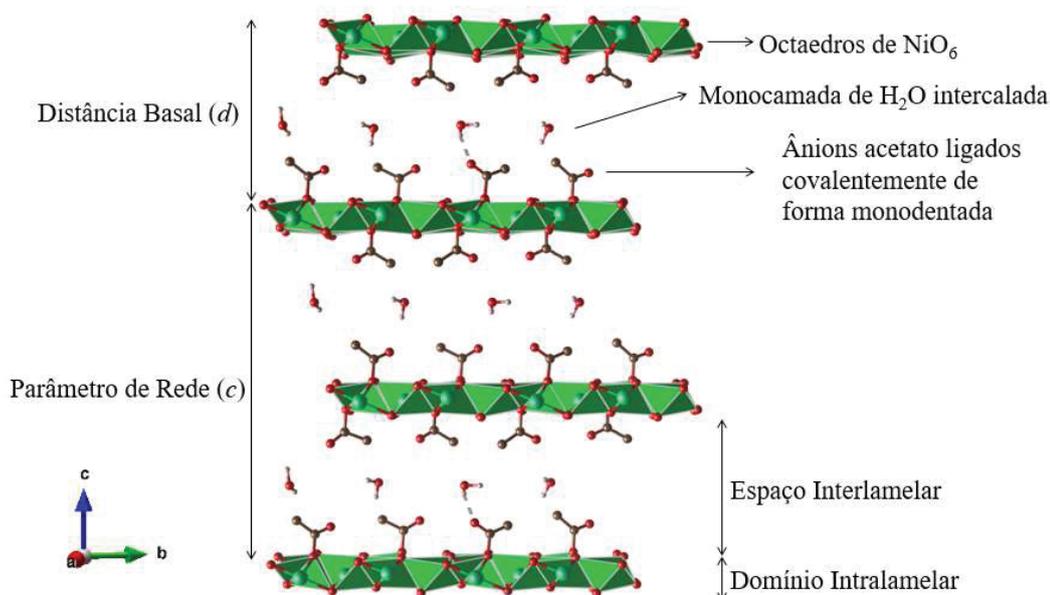
As equações matemáticas, neste trabalho, estão organizadas com a notação “E.X.Y”, sendo X o capítulo onde se encontra e Y a ordem de aparecimento ao longo do texto. As reações químicas, por sua vez, estão representadas por equações químicas “EQ.X.Y”, seguindo a mesma lógica.

## 2. MATERIAIS LAMELARES

Desde a descoberta dos compostos de intercalação de grafite (1841),<sup>37-39</sup> tem-se a ideia de materiais lamelares, que são materiais formados de estruturas bidimensionais (2D) fortemente correlacionados ao longo de duas dimensões, que interagem entre si ao longo da terceira dimensão por meio de interações mais fracas formando o material tridimensional (3D).

As interações nos materiais bidimensionais, nos eixos  $a$  e  $b$ , são basicamente ligações químicas de caráter covalente ou iônico, enquanto as interações ao longo do eixo  $c$  se mostram como forças intermoleculares, como interação de hidrogênio, força de Coulomb, e forças de van der Waals (força de Keesom, força de dispersão de London e força de Debye). Na natureza, esse tipo de estrutura ocorre frequentemente, como o grafite e o óxido de grafite, o fósforo negro, argilominerais, calcogenetos (óxidos e sulfetos), MXenos (carbeto e/ou nitreto de metais de transição), hidróxidos de íons metálicos e HSLs. Sua estrutura pode ser representada pela **Figura 1**, que mostra as suas regiões e parâmetros estruturais importantes para a compreensão deste trabalho.

**Figura 1.** Representação esquemática da visão lateral da estrutura do hidroxiacetato de níquel obtida por PXRD (reportado por Poul *et al.*<sup>40</sup>), mostrando suas regiões e parâmetros estruturais. Átomos de hidrogênio dos grupos metila e dos OH<sup>-</sup> das lamelas não são mostrados.



Sua estrutura anisotrópica *per se* surge das suas propriedades químicas. Isso leva ao crescimento de cristais de diferentes formas, em função da cinética de cristalização, que pode favorecer o crescimento pelo empilhamento, na direção  $[001]$ , formando nanobastões e

nanoagulhas ou pelo crescimento da lamela, nas direções [100] e [010], formando nanoplacas.<sup>41-44</sup>

Uma das principais propriedades devido à sua anisotropia é a facilidade de se desfazer as interações ao longo do eixo basal, por serem mais fracas, levando a materiais delaminados ou até esfoliados. Os materiais resultantes, com menor número de lamelas empilhadas, mostram dimensões do longo do eixo  $c$  na ordem nanométrica, o que é suficiente para serem classificados como nanomateriais, com suas interessantes e diferentes propriedades.<sup>45,46</sup>

Dentro da nanotecnologia, encontram-se materiais pertencentes a diferentes dimensões, sendo elas 0D, 1D ou 2D. E, em função da sua dimensão e da sua composição química, as propriedades do material, tal como módulo de Young, resistência à tração, *bandgap*, condutividades elétrica e térmica, superfície ativa e reatividade química, variarão.

Dos grupos de dimensões, podem ser citados o fulereno (0D), os nanotubos de carbono (1D), o grafeno (2D), e os alótropos tridimensionais de carbono: grafite, diamante e lonsdaleíta, que embora apresentem a mesma composição, têm essas propriedades variadas em função da sua dimensão (**Tabela 2**). Por exemplo, os materiais de menor dimensão tendem a ser muito mais deformáveis quanto a trações (menor módulo de Young,  $E \equiv \sigma(\varepsilon) / \varepsilon$ , onde  $\sigma$  é a tensão aplicada e  $\varepsilon$ , a deformação do material). Outras propriedades são altamente dependentes da estrutura do material.<sup>47</sup>

**Tabela 2.** Propriedades dos alótropos do carbono em função da sua dimensão e estrutura química.

Propriedades	0D	1D	2D	3D		
	Fulerenos	Nanotubos	Grafeno	Grafite	Diamante	Lonsdaleíta
Módulo de Young / GPa	15,9 <sup>48</sup>	0,27—1,25 <sup>49,50</sup>	~1,0 <sup>51</sup>	700 <sup>52</sup>	1207 <sup>53</sup>	1324,6
Resistência à Tração / GPa	—	11—63 <sup>50,54</sup>	130 <sup>51</sup>	0,076 <sup>55</sup>	217,32 <sup>56</sup>	130,23 <sup>56</sup>
<i>Band gap</i> / eV	1,5—2,0 <sup>57</sup>	0—1,9 <sup>58</sup>	0 <sup>59</sup>	0,04 <sup>60</sup>	4,767	5,4 <sup>61</sup>
Condutividade elétrica / (S cm <sup>-1</sup> )	10 <sup>-14</sup> —6 × 10 <sup>-8</sup> <sup>57,62</sup>	0,17—2 × 10 <sup>5</sup> <sup>63</sup>	~10 <sup>6</sup> <sup>64</sup>	10 <sup>3</sup> <sup>65</sup>	isolante	isolante
Condutividade térmica / (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,4 <sup>66</sup>	3000—6600 <sup>67,68</sup>	3000—5000 <sup>69</sup>	3000 <sup>70</sup>	50—100 <sup>71</sup>	25—600
Superfície ativa / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	—	150—1315 <sup>72</sup>	2630 <sup>59</sup>	—	—	—
Reatividade Química	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte

Comparando-se essas mesmas propriedades entre os materiais lamelares (bidimensionais) grafeno e os hidróxidos duplos lamelares (HDLs — cuja fórmula geral se apresenta como  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ , onde  $M^{II}$  e  $M^{III}$  são íons metálicos di e trivalentes, e  $A^{n-}$  um contra-ânion intercalado), percebe-se que eles têm as propriedades comparadas (**Tabela 2**) muito diferentes, mesmo que sejam ambos passíveis de reações de intercalação, devido à sua composição diferente, sendo o HDL, em contraste, inelástico,

isolante elétrico e térmico, apresentar superfície ativa inferior e ser quimicamente reativo (**Tabela 3**).

Ou seja, as propriedades físico-químicas dos nanomateriais surgem devido: à sua composição e às suas dimensões nanométricas. Lançando mão disso, frequentemente são estudados nanocompósitos<sup>16,73–75</sup> que exploram a sinergia entre o composto lamelar e as matrizes (*e.g.* poliméricas), que leva à formação de materiais com propriedades únicas, como resinas autoextintora de chamas,<sup>76</sup> nanoveículos biocompatíveis,<sup>77</sup> aditivos contra corrosão,<sup>11</sup> agentes de aceleração de decomposição, materiais capacitivos ou pseudocapacitivos<sup>78–81</sup> e aplicações tecnológicas dos novos materiais criados, como utilização de materiais lamelares para a proteção térmica e química de materiais, aplicando-os em nanocompósitos.<sup>82–84</sup> Nosso grupo de pesquisa, o Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA–UFPR) já possui bastante experiência nessa área.<sup>17,85–88</sup>

**Tabela 3.** Comparação entre as propriedades do grafeno e de HDLs — materiais de mesma dimensão (2D, lamelares) mas de diferente composição química.

Propriedades	2D	
	Grafeno	HDLs
Módulo de Young / GPa	~1,0	—
Resistência à Tração / GPa	130	—
<i>Band gap</i> / eV	0	—
Condutividade elétrica / (S cm <sup>-1</sup> )	~10	isolante
Condutividade térmica / (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	3000—5000	—
Superfície ativa / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	2630	20—120 <sup>89–91</sup>
Reatividade Química	Inerte	Reativo

A versatilidade dos materiais lamelares faz com que eles possam, inclusive, ser modificados para que possuam melhor afinidade — coesão — com a matriz. Em nanocompósitos cujos componentes são materiais lamelares com ligações químicas polares dispersos em matrizes de caráter mais apolar pode-se, ainda, adicionar materiais compatibilizantes que melhoram a dispersão da carga inorgânica na matriz polimérica — favorecendo a formação de um nanocompósito de maior qualidade.<sup>87</sup>

Além das aplicações em nanomateriais, os materiais lamelares também mostram outros usos tecnológicos, sendo melhores materiais de partida para a formação de produtos de maior valor agregado com qualidade superior.<sup>92</sup> Eles apresentam uma química interessante, que ainda exige muito estudo. Um exemplo são os compostos híbridos de HDLs até mesmo com DNA, que formam compostos de intercalação supramoleculares via auto-organização (*self-assembly*)

— espontaneamente —, o que mimetiza o processo que ocorre no interior das células,<sup>93,94</sup> e síntese desses materiais por meio de ação enzimática.<sup>95</sup> Neste âmbito biológico, há ainda teorias que sugerem que os fundamentos do fenômeno da vida se desenvolveram a partir de complexos híbridos de materiais lamelares com moléculas orgânicas capazes de auto-organização, replicação e mutação, constituindo os primeiros organismos.<sup>96,97</sup>

Os fenômenos físico-químicos que atuam nos materiais lamelares, como pseudocapacitância e difusão sem que haja a destruição de sua estrutura tridimensional, permitem uma das suas aplicações tecnológicas mais importantes na tecnologia eletrônica de hoje em dia: as baterias recarregáveis de íon-lítio,<sup>98</sup> presentes atualmente em todos os novos dispositivos eletrônicos móveis, e que renderam aos seus descobridores, os Professores Goodenough, Whittingham, e Yoshino, o Prêmio Nobel de Química de 2019 — que, por sua vez, continuam pesquisando para aprimorar cada vez mais a tecnologia e conhecimento.<sup>99–104</sup>

## 2.1. A REATIVIDADE DOS MATERIAIS LAMELARES

Outra propriedade interessante dos materiais lamelares devido à sua anisotropia é a possibilidade de intercalação de espécies químicas entre as lamelas, o que dá a esses materiais sua grande versatilidade tecnológica, podendo intercalar espécies dos mais variados tipos. Os compostos químicos intercalados interagem com as lamelas, influenciando na coesão e na organização das lamelas, modificando o balanço energético envolvido no seu empilhamento. Em escalas macroscópicas, os efeitos observados por esses fenômenos levam a modificações nos comportamentos do material. No produto de intercalação de lítio no grafeno, por exemplo, pode-se ver que há interações de transferência de carga entre os orbitais  $\pi$  dos átomos de carbono aos íons  $\text{Li}^+$ , pelos estudos de diferença de densidade eletrônica. Isso resulta em um aumento de 3 vezes o módulo de Young do material.<sup>105</sup>

Além disso, o fenômeno de intercalação permite que a química dos materiais lamelares aumente ainda mais sua versatilidade, permitindo a criação de nanomateriais que não apenas somam as características da matriz lamelar com as espécies intercaladas, mas que também gerem novas propriedades devido à sinergia entre os compostos.<sup>11,106–110</sup> Esses materiais também permitem as conhecidas reações e troca iônica, com grande importância tecnológica.

De acordo com a recomendação da IUPAC, reações de *inserção* são as reações que envolvem a transferência de uma espécie química a uma rede cristalina hospedeira, comuns em materiais bi e tridimensionais. Essas reações em materiais lamelares são chamadas de reações de *intercalação* se a estrutura do composto hospedeiro não sofrer grandes variações estruturais,

e reação *topoquímica* (ou *topotática*), se no material hospedeiro houver uma modificação significativa, como quebras de ligações.<sup>28,29</sup>

As reações de intercalação, assim como de troca iônica, envolvem importantes fenômenos da termodinâmica, com fatores como potencial químico das espécies envolvidas e energia de Gibbs, e da cinética química, como difusão das espécies intercaladas e no ambiente externo aos cristais, assim como a sua difusão por meio do espaço interlamelar.

Os materiais lamelares podem sofrer, em geral, dois tipos possíveis de reações: (1) transformação do estado sólido (no qual as energias envolvidas no equilíbrio das lamelas é mantida, havendo apenas trocas de componentes lamelares e interlamelares), e (2) o mecanismo de dissolução-precipitação (no qual o cristal lamelar é desestabilizado pelo novo ambiente químico, levando-o à sua destruição e formação de outras lamelas)<sup>5,111</sup>. Contudo, acompanhar e discernir o tipo de reação é uma tarefa relativamente difícil de se realizar, visto que a maioria desses materiais se apresenta em cristais de hábito hexagonal semelhante (todos os cristais são semelhantes nas imagens de microscopia eletrônica).

Os HSLs e HDLs, por exemplo, são conhecidos por realizar reações de troca aniônica, por possuírem lamelas carregadas positivamente. Com essas reações, é possível sintetizar materiais com as mais diversas aplicações, que frequentemente exploram as características das lamelas, que geralmente são inertes e passam intactas por essas reações, e características dos ânions trocáveis.

Mesmo com as já muito estudadas trocas aniônicas nos HSLs e materiais semelhantes, alguns materiais lamelares também são capazes de realizar trocas catiônicas. Alguns compostos lamelares como a uranospatita<sup>112</sup> — intercalando complexos octaédricos de  $[Al(OH)_6]^{3+}$  — e os argilominerais são materiais conhecidos por essa propriedade, mas, além deles, alguns HDLs e HSLs como o hidroxissulfato de cobalto<sup>113</sup> também podem tanto intercalar cátions quanto trocar essas espécies.

As reações de intercalação e de troca iônica dependem da difusão das espécies químicas ao interior do cristal nas direções [100] e [010], que se referem às faces cristalinas não basais dos materiais lamelares. Nessas faces cristalinas há a interface entre o ambiente do espaço interlamelar e o ambiente do meio externo, e é nessa região que as reações de intercalação se dão.

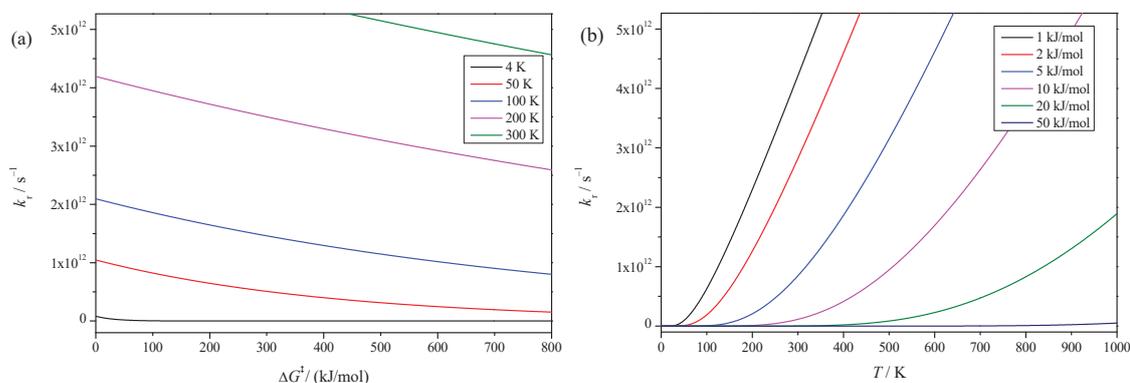
A probabilidade de reação de intercalação, que tem relação com a constante de velocidade de reação  $k_r$ , é regida pela equação de Eyring-Polanyi (**E.2.1**),<sup>114,115</sup> que é semelhante à equação empírica de Arrhenius,<sup>116,117</sup> contudo, nela se leva em consideração a teoria do estado de transição.<sup>118,119</sup>

$$P = f(\Delta^\ddagger G^\ominus, T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{k_B T}\right) = k_r \quad \text{E.2.1}$$

onde  $\Delta^\ddagger G^\ominus$  é a energia de Gibbs padrão de ativação do estado de transição,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $h$  é a constante de Planck, e  $T$  é a temperatura termodinâmica.

Pode-se notar o significado dessa equação pela **Figura 2**, que mostra os gráficos da constante de velocidade de reação (probabilidade de ocorrência)  $k_r$  em função de  $\Delta^\ddagger G^\ominus$ , para diferentes valores de temperatura (**Figura 2a**), onde é possível se notar que reações com grandes energias de ativação diminuem a sua probabilidade de ocorrência a uma dada temperatura, contudo, o aumento da temperatura desloca sua curva para regiões de maior probabilidade, mostrando o favorecimento da reação. Já para o comportamento de  $k_r$  e em função de  $T$  para reações com diferentes valores de energia de ativação (**Figura 2b**) percebe-se que a ocorrência das reações varia sensivelmente com a temperatura do meio, mostrando aumento significativo até para as reações com maiores energias de ativação, que ocorrem mais dificilmente, com baixos valores de  $k_r$ , devido ao aumento significativo da energia térmica.

**Figura 2.** Comportamento da equação de Eyring-Polanyi em função de  $\Delta^\ddagger G^\ominus$  (a) e de  $T$  (b).



A difusibilidade do íon no interior na região interlamelar também segue um mecanismo complexo, que dificulta o andamento da reação. Nesse mecanismo, pode-se entender que a difusão de uma espécie intercalante irá ocorrer de acordo com as leis de Fick por conta da variação de concentração, contudo, no ambiente do espaço interlamelar a energia potencial eletrostática das outras espécies presentes impede esse movimento livre, sendo necessário vencer essa barreira de energia de ativação a cada movimento realizado para dentro do cristal,

a partir de sua borda. Essa energia de ativação diminui em função do aumento do espaçamento basal  $d$  linearmente:<sup>119</sup>

$$\Delta G^\ddagger \propto -d.$$

O espaçamento basal, então se torna um fator limitante para a intercalação de algumas espécies, tornando a reação de intercalação mais ou menos seletiva.<sup>120</sup> Por conta disso, alguns trabalhos já foram publicados com a intercalação de espaçadores como etapas intermediárias para a intercalação de uma espécie objetivo, que aumentam o espaçamento basal a fim de diminuir a energia de ativação da reação de intercalação.

Além dos fatores moleculares, alguns argumentos da química supramolecular também têm importante papel na reação de intercalação. Deles, pode-se citar as interações intermoleculares que mantêm a estrutura cristalina do material lamelar coesa, ou seja, para que a reação de intercalação ocorra, é necessário que as espécies intercaladas diminuam a energia potencial do sistema original, isto é: que o trabalho de adesão da espécie intercalada no material lamelar (E.2.2) seja superior ao trabalho de coesão do cristal original (E.2.3), onde A é o material lamelar e B é a espécie intercalante.<sup>121</sup>

$$W_A = 2\gamma_A \tag{E.2.2}$$

$$W_{A-B} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{A-B} \tag{E.1.3}$$

onde  $W_A$  é o trabalho de coesão entre as lamelas da matriz,  $W_{A-B}$  é o trabalho de adesão da matriz com a espécie intercalante,  $\gamma_J$  é a tensão superficial da espécie química J, que pode ser entendida como a energia de Gibbs interfacial de uma substância e é definida pela E.2.4. Nessa equação,  $G_J$  é a energia de Gibbs da espécie J (que depende da sua energia interna  $U$  e do seu ambiente químico),  $A$  é a sua superfície de contato, à pressão  $p$ , temperatura  $T$  e quantidade de substância  $n$  constantes.

$$\gamma_J \equiv \left( \frac{\partial G_J}{\partial A} \right)_{p, T, n} \tag{E.2.4}$$

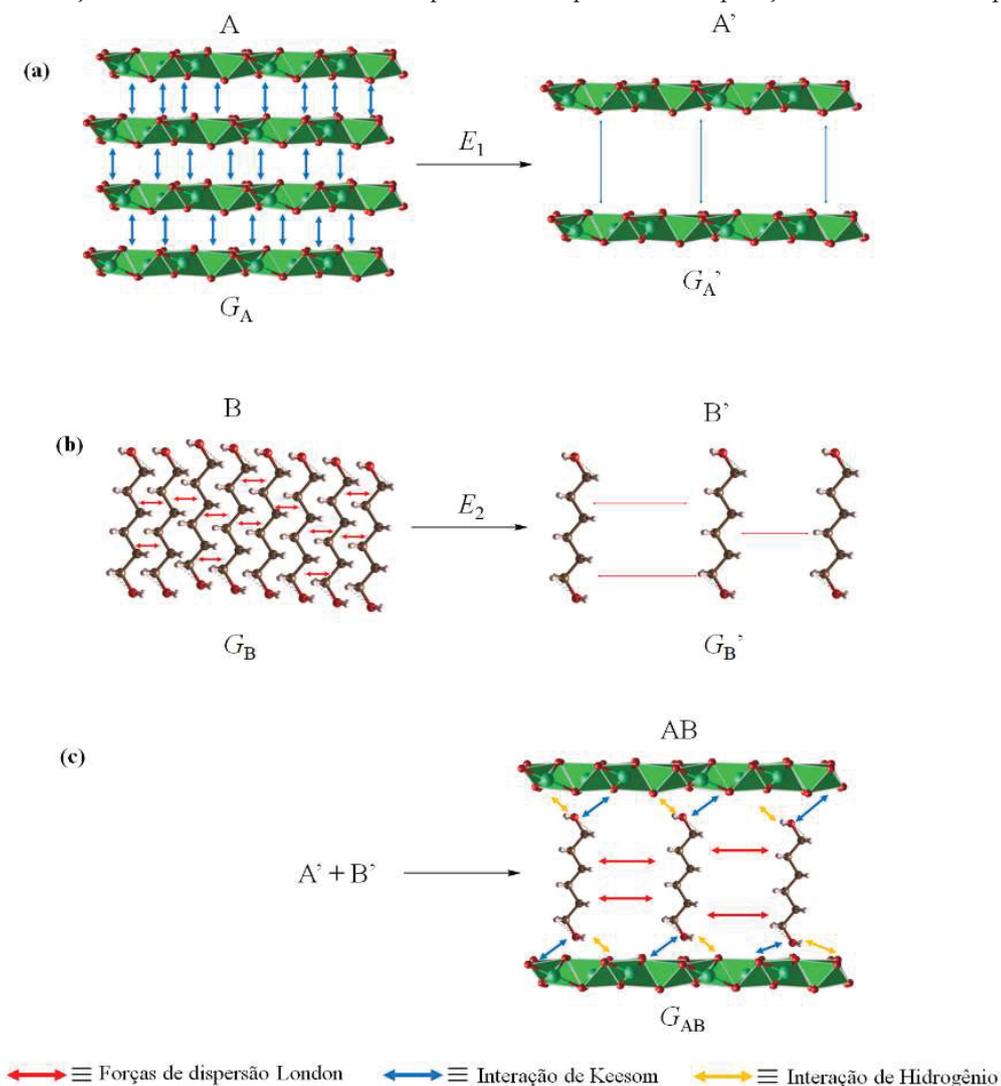
A **Figura 3** ilustra o fenômeno de intercalação segundo a química supramolecular. Nessa abordagem, percebe-se que as espécies em cada etapa, ao receberem a energia  $E_n$ ,

referente ao trabalho de coesão, tem suas forças intermoleculares enfraquecidas — estas, que têm o papel de estabilizar os sistemas *bulk* — levando a um aumento de energia da espécie, portanto não sendo espontânea ( $\Delta G > 0$ ) e precisando do fornecimento de  $E_n = W_A$ :

$$G_J' > G_J$$

A reação de intercalação acontecerá se a energia  $G_{AB}$  do produto de intercalação for inferior às energias dos reagentes, em outras palavras, se AB for mais estável que A e B separados, devido à diminuição das tensões e da energia de superfície sobrepujadas pelo aumento das forças intermoleculares de atração e de estabilização, a reação de intercalação acontecerá.

**Figura 3.** Mecanismo de intercalação mostrando as energias necessárias ( $E_n$ ) para separar as espécies *bulk* A (a) e B (b), e as forças intermoleculares envolvidas que são enfraquecidas na separação e na união das espécies (c).



Portanto, pode-se concluir que a intercalação só acontecerá se as espécies envolvidas forem quimicamente e eletricamente afins, o que resultaria em um produto estabilizado pelas interações formadas entre elas. A intercalação de espécies não-afins, contudo, pode ser interessante para se utilizar as propriedades de moléculas de afinidades diferentes. Essa reação é possível e já foi feita neste grupo de pesquisa, por meio da intercalação de espécies compatibilizantes, por meio da adsolubilização, modificando-se a estrutura lamelar e o ambiente do espaço interlamelar, a fim de se diminuir o valor de  $\gamma_{AB}$  — e conseqüentemente de  $G_{AB}$  —, promovendo um  $\Delta G < 0$ .

Todos esses fatores têm aplicações científicas e tecnológicas de grande impacto, influenciando intimamente, por exemplo, o fenômeno de liberação de moléculas — fármacos e fertilizantes — que é de grande importância em vários setores, como o industrial, o econômico, e o ambiental.

Até recentemente,<sup>122</sup> os HDLs eram conhecidos principalmente pela sua capacidade de troca aniônica, sendo que os experimentos de troca catiônica eram pouco estudados, visto que não levavam em conta a conhecida química de intercalação dos materiais — as trocas catiônicas não estudadas não funcionavam por troca da espécie intercalada; mas por reações envolvendo o domínio intralamelar. Essa reação, chamada de reação de substituição isomórfica, ou processo diadochy, está melhor detalhada em §3.

## 2.2. HIDROXISSAIS LAMELARES

Hidroxissais Lamelares (HSLs, ou em inglês *Layered Hydroxide Salts*, LHS), são minerais muito raros na natureza, embora alguns poucos exemplos tenham sido descritos na literatura, seja na forma de minerais, seja obtidos em laboratório. Sua fórmula geral —  $M^{II}(\text{OH})_{2-x}A_{x/m}^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , na qual  $M^{II}$  é um metal divalente e  $A^{m-}$  é um ânion — sugere uma grande versatilidade em termos de composição, sendo esta a principal variável das suas propriedades físico-químicas. Além dessa fórmula geral, HSLs podem apresentar mais de um tipo de metal divalente  $M^{II}$ , tornando-se hidroxissais duplos lamelares (HSDs) ou até hidroxissais triplos lamelares (HSTs). Esses materiais, com suas características particulares, podem ser aplicados em diversas áreas, como na indústria de fertilizantes, pigmentos, tratamento de águas contaminadas por metais pesados,<sup>123</sup> fabricação de materiais magnéticos,<sup>124</sup> atuação relacionada à saúde humana, agentes retardantes de chamas, peneiras moleculares, entre outras.<sup>125,126</sup> Os HSLs até mesmo podem ser usados como precursores de

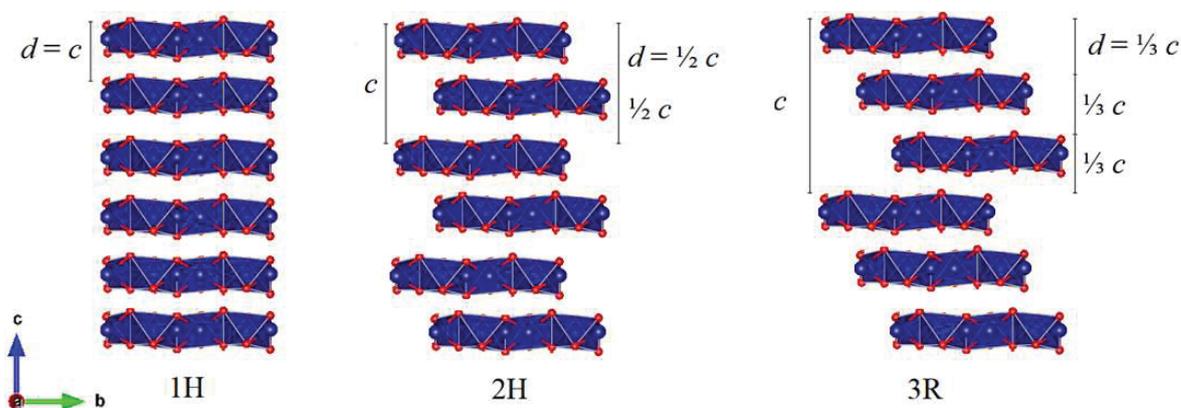
outros materiais com maior valor agregado, como o uso de hidroxissais de zinco como materiais de partida para a síntese de ZnO nanoestruturado por meio dos mais variados métodos;<sup>18,127–131</sup> o ZnO é um interessante semicondutor com aplicações tecnológicas, com altos valores de *bandgap* e de energia de ligação de éxcitons (*binding energy*).<sup>132</sup> A reação reversa (ZnO → HSL) também já foi reportada, o que ajudou a explicar o mecanismo de formação desses minerais.<sup>133</sup>

Por serem materiais lamelares os HSLs apresentam grande energia de superfície (como discutido em §2.1) o que garante a eles aplicações em adsorção como em imobilização de enzimas, adsorção de catalisadores<sup>3,134,135</sup> ou até descontaminação de águas contendo corantes industriais e íons dissolvidos.

Além dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , que fornecem informações do retículo cristalino do material, a distância basal,  $d$ , é um parâmetro importante nos materiais lamelares. Esses parâmetros podem ser medidos por difratometria de raios X de pó (PXRD) e difração de elétrons em área selecionada (SAED, do inglês *Selected Area Electron Diffraction*), sendo importantes ferramentas no estudo dos HSLs e outros materiais lamelares. Esses parâmetros já foram esquematizados na **Figura 1**, exemplificando-os na estrutura do hidroxiacetato de níquel.

Os parâmetros de rede estruturais dependem, contudo, da forma que o cristal adquire ao empilhamento das lamelas, que pode adotar configurações diferentes, *i.e.*, dependem das possíveis formas diferentes com as quais as lamelas podem se repetir ao longo da direção basal. Cada padrão estrutural é chamado de politipo — que é um tipo de polimorfismo em materiais lamelares. A **Figura 4** mostra alguns politipos comuns no sistema cristalino hexagonal.

**Figura 4.** Representação esquemática idealizada da visão lateral de diferentes politipos no empilhamento de lamelas em sistemas hexagonais (representação com lamelas genéricas).

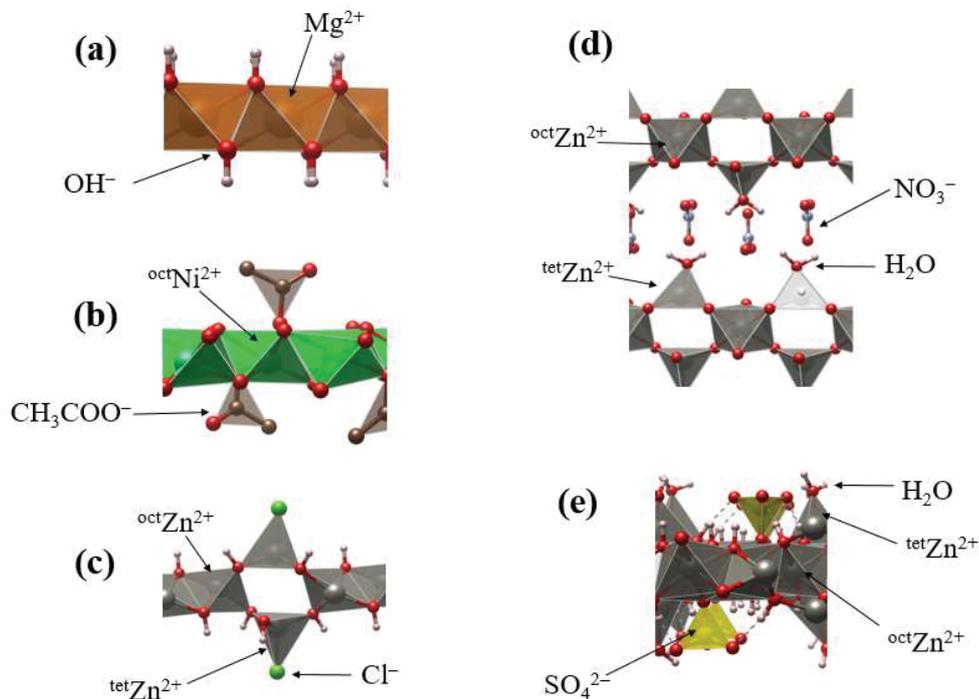


Visto que o termo “cristal” se refere a um material cujo padrão estrutural se repete ao longo do espaço, o politipismo em cristais lamelares é definido pela forma na qual as lamelas

irão se repetir ao longo do eixo basal. A determinação do politipo do material é importante já que este influencia diretamente em suas propriedades. Ele dita o tamanho da célula unitária na direção basal, a indexação dos planos de difração e os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Como mostrado na **Figura 4**, no sistema hexagonal, politipos comuns são o 1H, o 2H (hexagonais, onde  $c_{1H} = d$  e  $c_{2H} = 2d$ ) e o 3R (romboédrico, onde o parâmetro de rede  $c_{3R} = 3d$ ).<sup>136,137</sup> embora haja outros politipos possíveis em materiais lamelares, como o 1T-MoS<sub>2</sub> (trigonal) e micas moscovita 2O e 1M (ortorrômbica e monoclínica, respectivamente),<sup>138</sup> entre outros.<sup>139</sup>

Conhecer a estrutura desses materiais é de grande importância visto que as propriedades dos HSLs são oriundas do conjunto estrutura-composição química. Nessa relação entre estrutura e composição chama-se atenção para minerais do tipo brucita — Mg(OH)<sub>2</sub> —, cuja estrutura está representada na **Figura 5a**, que mostra uma lamela formada por octaedros levemente distorcidos (de simetria diferente de O<sub>h</sub>, como D<sub>3d</sub>) com centros metálicos de íons Mg<sup>2+</sup> coordenados a seis íons hidróxido em seus vértices.

**Figura 5.** Representação esquemática da visão lateral da estrutura da brucita **(a)**, HSL do tipo I, o hidroxiacetato de níquel **(b)**, HSL do tipo IIa, o hidroxicloreto de zinco **(c)**, HSL do tipo IIb, o hidroxinitrato de zinco **(d)**, e o hidroxissulfato de zinco **(e)**.



Na estruturada brucita, cada grupo OH<sup>-</sup> se liga a três outros cátions Mg<sup>2+</sup> formando a estrutura bidimensional (lamela) unindo os octaedros por suas arestas. Como o balanço de cargas negativas e positivas resultante é nulo, as lamelas da brucita se mostram eletricamente neutras. Cada cátion divalente compartilha sua carga ( $q_+$ ) com seis ligantes ( $q_{+,líquida} = +2/6 =$

+1/3 e de carga elétrica líquida). Esses ligantes  $\text{OH}^-$ , por sua vez, compartilham sua única carga negativa ( $q_-$ ) com três centros metálicos ( $q_- = -1/3$  e). Isso satisfaz a **E.2.5**, do princípio da neutralidade de cargas elétricas.<sup>140</sup>

$$q = \sum_i q_i = q_+ + q_- \equiv 0 \quad \text{E.2.5}$$

$$\therefore \frac{1}{3} + \left(-\frac{1}{3}\right) = 0 \quad \blacksquare$$

Os HSLs, apesar de apresentarem estrutura semelhante à brucita, contudo, apresentam uma vacância de ligantes  $\text{OH}^-$  na estrutura, levando a um excesso de cargas positivas na lamela (pela falta das cargas negativas dos ligantes hidróxido). Devido ao princípio da equação **E.2.5**, isso resulta na necessidade de inserção de espécies carregadas negativamente no espaço interlamelar. Essas espécies podem se organizar no sistema cristalino dos HSLs podendo, este adotar três configurações estruturais distintas segundo a classificação de 1973 de Louër *et al.*<sup>141</sup>

No tipo I, do qual o hidroxissulfato de cobalto e o hidroxinitrato de cobre fazem parte, o contra-íon se encontra ligado substituindo um hidróxido em um octaedro da lamela, ligando-se na primeira esfera de coordenação. No tipo IIa, cujo representante é o hidroxicloreto de zinco (simonkolleíta),  $1/4$  dos centros metálicos da lamela principal (de sítios octaédricos  $^{\text{oct}}\text{M}^{2+}$ ) se desloca para sítios de simetria tetraédrica ( $^{\text{tet}}\text{M}^{2+}$ ) deixando octaedros vazios na lamela. Nesse tipo, o contra-íon se liga no ápice dos tetraedros formados. Já no tipo IIb, o mesmo deslocamento  $^{\text{oct}}\text{M}^{2+} \rightarrow ^{\text{tet}}\text{M}^{2+}$  ocorre, mas no ápice dos tetraedros está coordenada uma molécula de água e o contra-íon se encontra no espaço interlamelar para equilibrar as cargas. Um exemplo desse tipo IIb de HSL é o hidroxinitrato de zinco. Um fato curioso desse tipo de HSL é que o tratamento térmico (*ca.* 100 °C) pode contribuir para a ligação covalente (“ancoramento” ou “*grafting*”) desse contra-íon à posição apical do  $^{\text{tet}}\text{M}^{2+}$ , junto com a saída das moléculas de água de hidratação do cristal, transformando-o num HSL do tipo IIa<sup>18</sup> — muito embora a ligação química formada não seja, propriamente dita, covalente como reportado.<sup>142-144</sup> Pelo fato do mineral hidrozincita (hidroxicarbonato de zinco) possuir tanto os sítios tetraédricos quanto os sítios octaédricos, característica do tipo II de hidroxissais pela classificação de Louër, chama-se esses materiais de “tipo hidrozincita”.<sup>40</sup> Sabe-se ainda que a possibilidade de ancoragem dos contra-ânions (convertendo-os em ligantes nos cátions metálicos) pode dar à estrutura tridimensional uma maior cristalinidade, o que se mostra menos

favorável em materiais com ânions intercalados, “soltos”, no espaço interlamelar, podendo desordenar as lamelas e levar a estruturas turbostráticas, o que é evidenciado em picos largos e assimétricos em difratogramas de raios X.<sup>145</sup>

Essa classificação, contudo não engloba todas as espécies de HSLs e uma atualização se mostra necessária. Embora as estruturas do tipo II sugiram que o sítio apical do tetraedro é o mais ativo — com ligações a ânions (tipo IIa) ou com água (tipo IIb) — há espécies de tipo hidrozincita, como o hidroxissulfato de zinco, que apresenta uma substituição de  $\text{OH}^-$  nos sítios octaédricos,<sup>146</sup> que é característica do tipo I. Isso sugere a dupla possibilidade de intercalação por *grafting* nesse tipo de material, além da simples intercalação por interações eletrostáticas.

Variando-se os ânions, é possível se obter diferentes HSLs, muitos deles já foram obtidos por síntese. Os ânions podem ser, variados, desde ânions minerais simples como nitratos e sulfatos a grandes ânions orgânicos ou até mesmo poliméricos.<sup>147,148</sup>

Muitos trabalhos envolvendo trocas aniônicas em materiais lamelares já foram publicados, envolvendo tanto estudos puramente estruturais, para se entender melhor esses materiais e como as reações de troca funcionam, quanto estudos para novas potenciais aplicações. É interessante citar, dentre os trabalhos publicados, a síntese de materiais híbridos por meio da reação de intercalação de espécies orgânicas como corantes, fármacos, fertilizantes, agentes de proteção solar, íons orgânicos multifuncionalizados para a formação de MOFs (redes metalorgânicas, do inglês *Metal-Organic Frameworks*), e até mesmo polímeros condutores.<sup>149</sup> Esses materiais híbridos, podem ter aplicações em filmes e esfoliação, em materiais com dipolos magnéticos, na bioinorgânica, em foto-magnetismo e materiais magneto-quirais, em materiais de troca magnética e materiais com conexões de sistema  $\pi$  conjugado.<sup>20</sup>

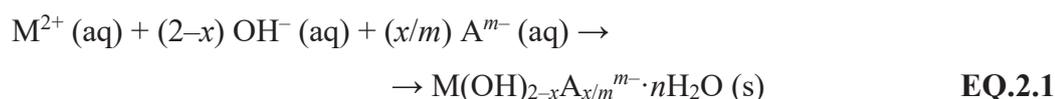
Os HSLs se mostram estáveis apenas dentro de uma estreita faixa de variáveis como potencial eletroquímico do meio ( $E_h$ ), pH, temperatura, pressão, composição do meio), e, além disso, são materiais sólidos bastante reativos, o que faz com que não ocorram frequentemente na natureza.

A reatividade desses minerais é vista principalmente variando-se a composição do meio, que é um dos maiores fatores de gênese de minerais em geral.<sup>150,151</sup> Wang *et al.*<sup>133</sup> realizaram experimentos que comprovaram o importante papel da concentração de sulfato na evolução da fase do HSL hidroxissulfato de zinco a partir do ZnO como precursor. Além disso, os íons no ambiente químico podem não apresentar apenas função de composição, como os íons sulfato que ao entrarem no espaço interlamelar mostram também função de manutenção do cristal pelas interações de caráter intermolecular, com a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água intercaladas e interações eletrostáticas, favorecendo o empilhamento das

lamelas ao cristal tridimensional como um todo e, portanto, tendo importante papel no crescimento do cristal. Ação semelhante do sulfato foi vista no crescimento dos cristais unidimensionais de hidroxissulfato hidratado de magnésio.<sup>152</sup> A composição desses materiais se mostra resultado de um ténue equilíbrio entre os componentes do ambiente e os reagentes de partida, mostrando fáceis intertransformações entre os óxidos (materiais de partida usuais), hidróxidos e hidroxissais, em função da química do meio onde se encontram;<sup>12,153–156</sup> inclusive, já foram reportadas funções tecnológicas dessas intertransformações em função do meio.<sup>11</sup>

### 2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS HIDROXISSAIS LAMELARES

HSLs são frequentemente sintetizados em ambientes pobres em hidróxido, geralmente em pH levemente baixo, em presença dos contra-ânions intercaláveis. A sua reação global de formação pode ser descrita pela equação química **EQ.2.1**.



Essa equação química mostra que a formação dos cristais dos HSLs é, *a priori*, um fenômeno não espontâneo, devido à grande diminuição da entropia do sistema. Contudo, sua ocorrência é observada e eles ainda apresentam alta cristalinidade — com espécies em posições cristalográficas geralmente muito bem definidas. Sua ocorrência ( $\Delta_f G < 0$ ) faz com que se conclua que a entalpia relacionada ao sistema cristalino — entalpia de rede,  $\Delta H_R$  — seja muito grande, o que reflete na grande interação entre as lamelas, tanto na sua composição, que se baseia em ligações químicas entre os ligantes hidróxido e os íons metálicos nas direções cristalográficas *a* e *b*, e nas forças intermoleculares que mantêm as lamelas empilhadas e coesas na direção *c*, a ponto de sobrepor a grande diminuição da entropia ( $\Delta_f S < 0$ ) envolvida na formação do cristal anisotrópico (**E.2.6**).

$$\Delta_f G = \Delta_f H - T \cdot \Delta_f S \quad \text{E.2.6}$$

onde

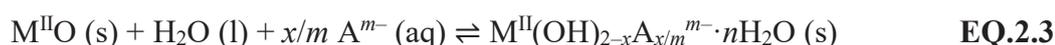
$$\Delta_f H \equiv \sum_i \Delta H_i = - \Delta H_R + \dots = - \left( \Delta H_{R, \text{intra lamelar}} + \Delta H_{R, \text{coesão inter lamelar}} \right) + \dots$$

Conclui-se que a entalpia de rede dos cristais formados seja grande devido aos fatores de estabilização do cristal tanto da formação da lamela quanto da coesão destas ao longo do eixo basal.

Diferentes metodologias para a obtenção desses materiais já foram reportadas.

### 2.3.1. Síntese por hidrólise de óxido

Método semelhante também foi reportado como bem sucedido para a síntese de hidroxinitrato de zinco,<sup>157</sup> lança mão do equilíbrio químico formado entre óxidos básicos e a água (EQ.2.2), e que em presença de outros ânions há a formação do HSL (EQ.2.3).



Em presença de espécies aniônicas, esse equilíbrio pode ser alterado, levando-se à formação dos hidroxissais, que ocupam uma parcela de posições cristalográficas dos ligantes hidróxido, em um fenômeno chamado substituição isotópica. Esse método é bastante utilizado para a síntese de hidroxissais de zinco, como as diferentes fases de hidroxissulfatos de zinco<sup>25,26</sup> e fases do hidroxissulfato cloreto de zinco.<sup>3,4,24,25,158</sup>

### 2.3.2. Síntese por adição de hidróxido

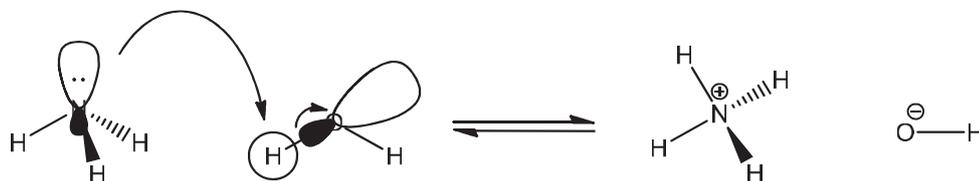
Considerando-se que os hidroxissais são formados seguindo-se a reação química da EQ.2.1, pode-se esperar que a adição de  $HO^-$  no ambiente de reação leve à formação desses materiais. Em valores altos de pH, contudo, acredita-se que se obtenha como produto apenas  $ZnO$ .<sup>157</sup>

### 2.3.3. Síntese por interdifusão de amônia em meio aquoso

Para se obter a formação lenta e controlada de  $HO^-$  no meio, pode-se lançar mão da metodologia de interdifusão de amônia em meio aquoso,<sup>159,160</sup> a qual se baseia na criação de uma atmosfera rica em amônia gasosa que, ao se difundir da atmosfera a uma solução aquosa

gera o íon hidróxido por conta do seu equilíbrio com a água, agindo como base forte de Lewis (e de Brønsted-Lowry) (**Figura 6**).

**Figura 6.** Mecanismo esquematizado do equilíbrio químico entre a amônia e a água.



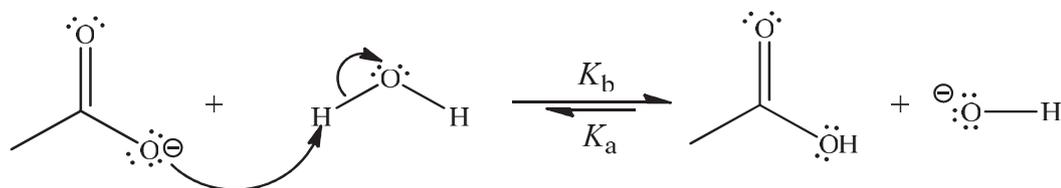
A formação lenta do ânion hidróxido no meio, favorece a reação de formação do hidroxissal na presença dos outros componentes no ambiente (**EQ.2.1**) de maneira lenta, levando ao favorecimento do crescimento de poucos núcleos dos cristais, no lugar da formação de um grande número de núcleos, que crescerão pouco.

#### 2.3.4. Síntese pela hidrólise de acetato

Diferente do método mais citado de síntese de HSLs, que envolve a reação em estado sólido devido à adição de partículas de óxidos, essa metodologia não leva a adição de reagentes sólidos, ocorrendo a formação do produto sólido a partir dos reagentes solubilizados no meio aquoso — em forma de íons.

A formação dos íons hidróxido para a precipitação do hidroxissal se dá pela reação de equilíbrio do íon acetato no meio aquoso, atuando como base fraca de Lewis (mais precisamente de Brønsted-Lowry), formando ácido acético, pelo mecanismo da **Figura 7**.

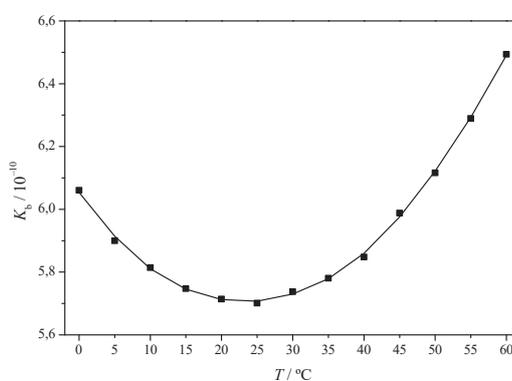
**Figura 7.** Mecanismo esquematizado de formação de hidróxido em meio aquoso pelo equilíbrio do íon acetato com a água.



O interessante desse mecanismo é que a constante de equilíbrio básica do íon acetato,  $K_b$ , que rege a reação para a direita, se mostra como uma função da temperatura, aumentando com o aumento desta (**Figura 8**), e com isso deslocando o equilíbrio químico para a formação de hidróxido e ácido acético.<sup>161</sup>

Essa metodologia se mostra interessante porque, além de ocorrer em meio homogêneo — apenas aquoso, sem sólido —, não leva à geração de intermediários ou subprodutos insolúveis, sendo o ácido acético um subproduto volátil que é excluído da reação. Além disso, uma vez o equilíbrio do tampão acetato é atingido, impedindo a formação de mais íons hidróxido, para a precipitação dos reagentes ainda dissolvidos, a adição de mais acetato pode ser feita para se continuar a reação até que todo o reagente seja consumido.

**Figura 8.** Curva da constante de equilíbrio de dissociação do ácido acético em água em função da temperatura. Adaptado de Harned.<sup>161</sup>



### 3. A QUÍMICA DOS HIDROXISSAIS LAMELARES DE ZINCO

Os HSLs de zinco são facilmente formados a partir dos íons zinco(II) em água com baixas concentrações de hidróxido, em presença dos contra-íons de interesse. Sua estrutura lamelar se baseia na fase do hidróxido de zinco lamelar.

O zinco(II) forma espécies solúveis em água muito facilmente em função do pH, apresentando-se estável como íon hidratado livre até valores neutros de pH<sup>162</sup> — formando o aquacomplexo  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , de caráter significativamente ácido, devido ao seu pequeno raio iônico, de 88 pm<sup>163,164</sup> e alta carga nuclear efetiva,<sup>165,166</sup> que resulta em uma grande força da ligação coordenada da água ao  $\text{Zn}^{2+}$ . O aumento do pH diminui a atividade dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  do meio, o que favorece ainda mais a reação de hidrólise dos ligantes água do complexo, levando à formação de outras espécies: o cátion solúvel  $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$ , os ânions zincato solúveis  $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^-$  e  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , e o hidróxido de zinco  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  sólido, já bastante estudado.<sup>162,167–172</sup>

O  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ocorre apenas em uma faixa de pH ótima, no qual coexiste com os íons solúveis de zinco  $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$  e  $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^-$ , apresentando difícil síntese, e geralmente formando os hidroxissais lamelares.<sup>162,173</sup>

Já foram reportadas seis diferentes estruturas cristalinas conhecidas que o hidróxido de zinco pode adotar, *viz.*  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ .<sup>174,175</sup> A fase mais comum e descrita, a  $\epsilon$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , ou  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (tipo  *$\beta$ -cristobalita*) é mais facilmente formada em soluções aquosas básicas, na ausência (ou em baixas concentrações) de outros ânions. É formada por tetraedros do tipo  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ , tal como ocorre no  $\text{ZnO}$  — o que o torna uma boa alternativa para a obtenção do semiconductor —, mas em uma estrutura cristalina ortorrômbica.<sup>176</sup> Já a fase  $\alpha$  é o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  lamelar, que é formado por octaedros do tipo  $[\text{ZnO}_6]^{10-}$  em uma estrutura cristalina hexagonal do politipo 1H de Ramsdell, com  $a = b = 3,194 \text{ \AA}$  e uma distância basal  $d = c = 4,714 \text{ \AA}$ .<sup>177</sup> É facilmente obtida em presença de contra-ânions que se intercalam ou se ancoram na lamela, formando então os hidroxissais, ou sais básicos, já bem conhecidos.<sup>178,179</sup>

Há estudos envolvendo o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  sendo utilizado como substrato para a obtenção de  $\text{ZnO}$  nanoestruturado.<sup>32–35</sup> Além disso, já foi reportado  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  obtido por método de ablação a laser em placa de Zn metálico.<sup>180</sup>

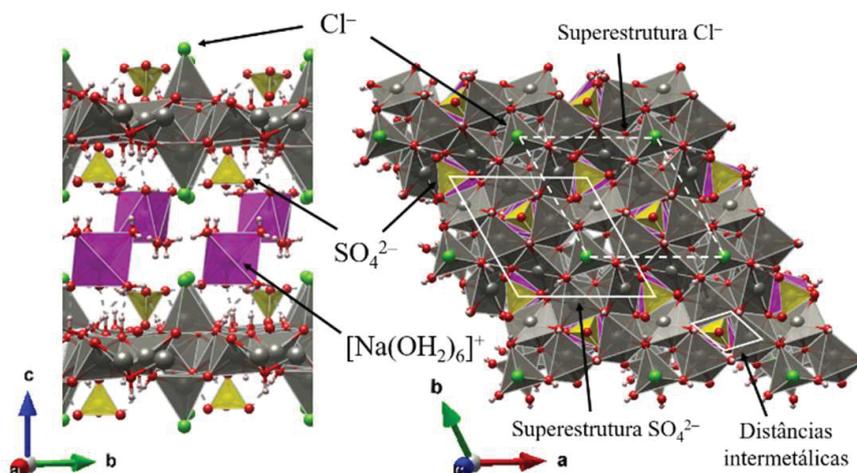
A partir da estrutura cristalina do  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  lamelar, tem-se seus análogos HSLs, nos quais há a substituição dos ligantes hidróxido pelos ligantes dos hidroxissais (como no hidroxiclreto de zinco, com o clorido ligado no sítio tetraédrico e no hidroxissulfato de zinco, com o sulfato ligado no sítio octaédrico), ou por ligantes água, com a intercalação dos contra-

ânions dos hidroxissais (como no hidroxinitrato de zinco, levando à formação das estruturas já mostradas na **Figura 5c, d e e**. Como a maioria dos hidroxissais, os hidroxissais simples de zinco (com apenas um ânion intercalado ou ancorado), atuam como trocadores aniônicos, seguindo a tendência dos seus análogos HDLs, que possuem lamelas carregadas positivamente. Contudo, HSLs mais complexos de zinco podem apresentar uma química diferente, possuindo excesso de cargas negativas nas lamelas e podendo ser trocadores catiônicos, como no caso do hidroxissulfato cloreto de zinco e sódio: a gordaíta.

### 3.1. A MINERALOGIA DA GORDAÍTA E SEUS ANÁLOGOS

O maior exemplo de HSLs trocadores catiônicos é o mineral gordaíta, de fórmula química  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , um hidroxissulfato cloreto de zinco e sódio de estrutura romboédrica (grupo cristalográfico de Fedorov  $P\bar{3}$ , politipo 1R, na notação de Ramsdell) descoberto em 1997 (**Figura 9**).<sup>181</sup>

**Figura 9.** Estrutura cristalina resolvida da gordaíta, vista na direção [100] e na direção basal [001].



Ocorrendo na forma de mineral apresentando microcristais brancos ou fracamente coloridos (com contaminação de outros metais),<sup>181</sup> apresenta estrutura cristalina semelhante à da brucita, com sítios octaédricos de íons divalentes de zinco formando a estrutura lamelar principal, na qual cada íon  $\text{Zn}^{2+}$  se liga a seis íons  $\text{OH}^-$ . Contudo, uma parcela desses octaedros se encontra vazia. Acima e abaixo desses sítios vazios, se encontram íons  $\text{Zn}^{2+}$  de coordenação tetraédrica. Os íons  $\text{Zn}^{2+}$ , por sua vez, se ligam a três ligantes  $\text{OH}^-$  e a um  $\text{Cl}^-$  apical. Hawthorne e Schindler<sup>182</sup> denominam esse tipo de estrutura lamelar de “folhas interrompidas decoradas” (*decorated interrupted-sheet structure*) pelo fato da “estrutura de

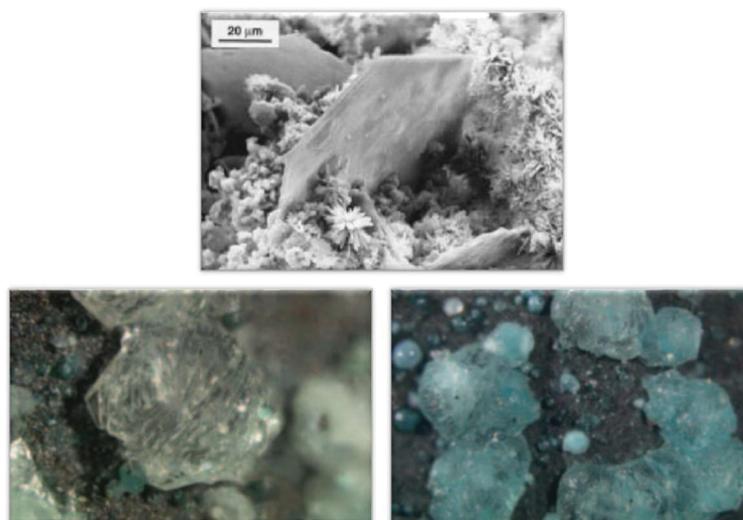
brucita” ter octaedros vazios e dos ligantes estarem ligados aos sítios tetraédricos de forma apical, “decorando-os”, e os octaedros vazios estarem “interrompendo-a”. Em alguns sítios octaédricos da estrutura principal, ainda, há uma falta de ligantes  $\text{OH}^-$ , que são substituídos por  $\text{SO}_4^{2-}$ , o que faz com que esse mineral não esteja dentro da classificação de Louër, embora pertença a uma classificação entre o tipo I e o tipo IIa, como visto na estrutura cristalina resolvida do mineral (**Figura 9**).<sup>183</sup>

A presença dos ligantes  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  dá à estrutura lamelar uma carga líquida total negativa, havendo então a necessidade de se intercalar cátions no espaço interlamelar — papel conduzido por íons sódio hidratados  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ , que são intercalados na forma de uma dupla camada de íons. Essa complexa estrutura da gordaíta se deve principalmente ao fato de o íon  $\text{Zn}^{2+}$  ser capaz de se coordenar tanto em simetrias  $\text{O}_h$  quanto em  $\text{T}_d$ .<sup>111</sup> Isso está intimamente relacionado com parâmetros energéticos que favorecem tal sistema para o cátion  $\text{Zn}^{2+}$ .

A gordaíta ocorre por processos geológicos em ambientes naturais formando microcristais hexagonais frequentemente contaminados com cobre, níquel ou cobalto, atribuindo cor aos cristais (**Figura 10**). Em ambientes urbanos e industriais esse mineral ocorre principalmente pela oxidação do zinco metálico. Ela aparece frequentemente com seus minerais análogos de estrutura semelhante — embora não sejam trocadores catiônicos. Esses minerais são o hidroxissulfato de zinco —  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  —, cujas fases variam com o número  $n$  de moléculas de água de hidratação (lahnsteinita com  $n = 3$ , namuwita com  $n = 4$  e osakaíta com  $n = 5$ ); a simonkolléita ou hidroxiclreto de zinco —  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  —, a hidrozincita, hidroxicarbonato de zinco —  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e o hidroxinitrato de zinco —  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A ocorrência espontânea desses minerais é, principalmente função da composição do meio, contudo, embora sejam análogos, as estruturas desses minerais não são idênticas. Além dessas fases, outras metafases de hidroxissulfato de zinco já foram reportadas, com variações do número de moléculas de água de hidratação no espaço interlamelar, sendo obtidas tanto a partir da gordaíta quanto a partir das outras fases.

Análogos da gordaíta com metais de transição diferentes do zinco também já foram reportados, como o caso da cobaltogordaíta (ou thérèsemagnanita, **Figura 11**)<sup>184,185</sup>, de fórmula ideal  $\text{NaCo}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sendo o análogo de cobalto da gordaíta, embora ainda não tenha sido sintetizado.

**Figura 10.** Fotografias e micrografia eletrônica de cristais naturais de gordaíta.<sup>186,187</sup>

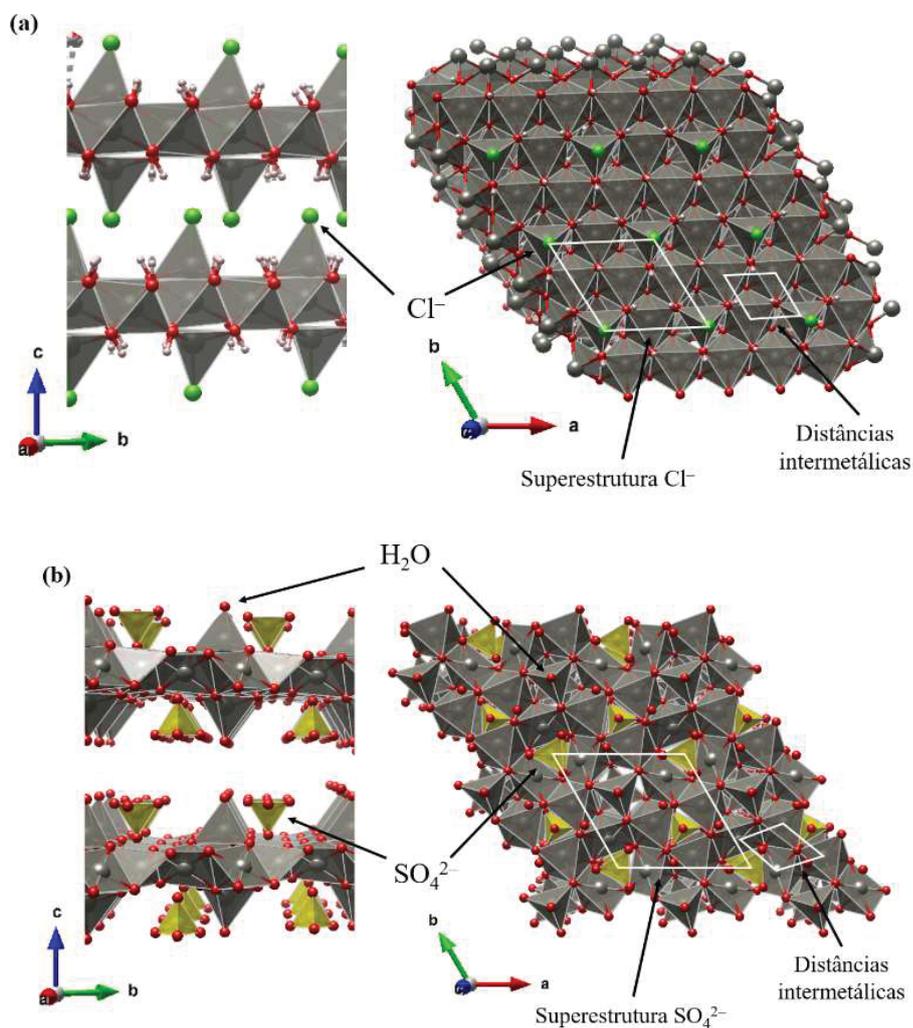


**Figura 11.** Fotografias de cristais de thérèsemagnanita (avermelhados).<sup>188</sup>



A **Figura 12** mostra com maiores detalhes as estruturas lamelares desses diferentes análogos, nas quais pode-se notar variações estruturais envolvendo as posições dos diferentes componentes. Todos esses minerais apresentam uma estrutura na qual os íons Zn estão em simetria aproximada a  $O_h$  e  $T_d$ . Esse tipo de estrutura, embora ocorra naturalmente nos minerais de zinco, não aparece, por exemplo, no hidroxissulfato de cobalto,<sup>113</sup> cuja lamela principal é formada apenas por octaedros (apenas  $O_h$ ) de  $Co^{2+}$ , nem nos HSLs de níquel, embora ocorra no hidroxiclreto de cobalto.<sup>113,124,189,190</sup> Essa configuração se mostra, portanto, dependente das energias resultantes do arranjo estrutural envolvendo o ligante, que estabilizará mais ou menos as lamelas, e o metal, que assumirá ou não as diferentes geometrias.

**Figura 12.** Representação esquemática das estruturas dos HSLs análogos à gordaíta ao longo dos eixos cristalográficos  $a$  (visão lateral) e  $c$  (visão superior): hidroxicloreto de zinco (simonkolléita, **SMK**)<sup>191</sup> (a), e hidroxissulfato de zinco (osakaíta, **OSK**)<sup>192</sup> (b). As moléculas de água intercaladas foram omitidas para melhor visualização.



Quando se compara a gordaíta com a osakaíta, se vê que nela há a inserção de sódio, que é uma espécie química [ácido] de caráter duro do ponto de vista da definição de Pearson.<sup>193,194</sup> Com isso, há, no balanço das energias das interações que mantêm as lamelas coesas ao longo do eixo cristalográfico basal  $c$ , a adição de forças eletrostáticas que formam “pontes” que conectam as lamelas, além das forças de van der Waals e interações de hidrogênio, que regem a coesão das estruturas das fases não-trocadoras catiônicas.

Nessas figuras, a geometria das células unitárias desses materiais (hexagonal) é descrita em termos dos losangos. Vale lembrar que hexágonos regulares podem ser descritos por 6 triângulos equiláteros truncados, ou 3 quadriláteros equiláteros — losango, rombo, ou *superfície rômbrica*.

Pode ser percebido na estrutura da osakaíta **Figura 12**, que como uma analogia se entende a gordaíta como um material baseado na estrutura da osakaíta que intercala cloreto de sódio (**EQ.3.1**):



É possível notar na **Figura 12** que os metais do domínio intralamelar estão ordenados ao longo do espaço distanciando-se um do outro formando padrões hexagonais na ordem de 3 Å. Contudo, os padrões dos metais ao longo do espaço não representam o todo do material, não sendo, portanto a célula unitária. Os íons intercalados  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ , e com ele os átomos de  $^{\text{tet}}\text{Zn}^{2+}$ , também se organizam em um retículo, também hexagonal, maior, formando uma superestrutura cristalina que, por sua vez, representa o cristal todo quando é aplicada a ele uma operação de translação ao longo do espaço, se referindo, portanto a célula unitária do material lamelar. Os parâmetros de rede dessas superestruturas frequentemente se mostram como múltiplos dos retículos metálicos por um fator  $f$ . Isso é visto na equação **E 3.1** genericamente, na qual o parâmetro de rede da célula unitária (superestrutura)  $a'$  é igual ao parâmetro de rede do retículo dos metais  $a$  multiplicado por um fator  $f$ .

$$a' = f \cdot a \quad \text{E.3.1}$$

Isso é visto na simonkolléíta, com  $a' = 2a$ ,<sup>195</sup> e nos hidroxissulfatos de zinco, com  $a' = \sqrt{7}a$ , que pode ser visto na **Figura 12**.<sup>192</sup> Esses retículos são o que permitem a caracterização desses materiais por meio da técnica de difração de elétrons (SAED), cujas projeções no espaço recíproco ( $\mathbb{R}^{-3}$ ) fornecem as medidas dos parâmetros de rede dos retículos mostrados, ao longo das lamelas.

Superestruturas não podem ser confundidas com super-redes (*supercells*), que se referem a qualquer outra forma de se definir um cristal a não ser pela célula unitária, através de qualquer outra célula maior que a célula unitária que represente o cristal por meio da operação de translação.<sup>196-198</sup>

Estudar a estrutura cristalina desses HSLs permite a compreensão de que a organização dos átomos nesses materiais obedece certo padrão, em uma “arquitetura molecular lógica”.<sup>199</sup> Para se criar novos materiais com certas propriedades físico-químicas desejadas, lança-se mão da *engenharia de cristais* fim de gerando novos compostos cristalinos *by design* a partir do

conhecimento dessa “arquitetura molecular”, que depende de fatores de grande importância tais como ligações de hidrogênio e ligações coordenadas.<sup>200–205</sup>

### 3.2 A REATIVIDADE QUÍMICA DOS HIDROXISSAIS DO TIPO GORDAÍTA

A existência de minerais com tanta versatilidade como os HSLs do tipo gordaíta cria uma grande curiosidade acerca do assunto, visto que HSLs são conhecidos trocadores aniônicos (alguns catiônicos) o que abre o leque de possíveis aplicações. Muitos estudos podem ser feitos adaptando-se o que já se sabe sobre trocadores aniônicos, como trocas desses cátions interlamelares e ânions apicais por espécies distintas com outras funções, como corantes, polímeros, marcadores etc.

Já foram reportadas na literatura algumas variações de composição sintéticas, como no trabalho mais recente da geóloga búlgara Tsveta Stanimirova<sup>4</sup> que realizou com sucesso trocas catiônicas das espécies interlamelares catiônicas (originalmente  $\text{Na}^+$ ) por  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , e  $\text{Sr}^{2+}$ , assim como as trocas aniônicas do  $\text{Cl}^-$  apical dos sítios  $^{\text{tet}}\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{Br}^-$ , estudando os minerais por difratometria de raios X e por microscopia eletrônica de varredura, além de análise térmica.<sup>24</sup> Nesse trabalho, ela também descobriu que há uma inter-relação entre os análogos da gordaíta (hidroxissulfatos e hidroxicloreto de zinco), conseguindo realizar modificações estruturais de cristais de namuwita, transformando-a em gordaíta (com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  intercalados) e em simonkolléita. Percebeu, contudo que o tratamento da namuwita com  $\text{LiCl}$  leva à formação da simonkolléita e não à gordaíta com  $\text{Li}$  intercalado como seria o produto esperado. O íon  $\text{Mg}^{2+}$  também não foi intercalado, levando ao mesmo produto (foi sugerido que isso se deva à habilidade de hidratação desses íons, que impede a reação).

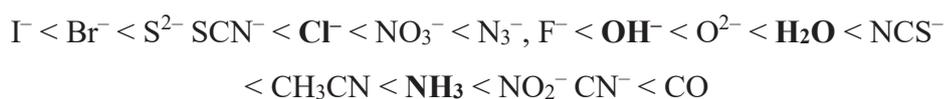
A transformação e inter-relação entre diferentes fases de materiais lamelares não é novidade, visto os trabalhos de Khaldi *et al.*,<sup>206</sup> que relatou o aparecimento de diferentes fases (com e sem metais intercalados) em função da lavagem do material. Alguns mecanismos para as reações de troca (transformação em estado sólido) nos materiais lamelares já foram propostos. Um deles, envolvendo trocas de espécies intercaladas (não-ancoradas), ilustra que a troca aniônica exige modificações dinâmicas das distâncias interlamelares (aumentando ou diminuindo) de forma sucessiva entre as lamelas, a partir de diferentes pontos de início de reação ao longo do cristal.<sup>207</sup>

Trabalho semelhante ao da geóloga búlgara também foi publicado recentemente no nosso grupo de pesquisa, no qual HDLs trocadores catiônicos também foram sintetizados e caracterizados.<sup>208</sup>

Há, nos HSLs de zinco, sítios nos quais o íon metálico ( $\text{Zn}^{2+}$ ) se encontra em geometrias octaédricas ou tetraédricas, e isso interfere intimamente nas suas propriedades físico-químicas. Nessas situações, ele pode ser interpretado como um composto de coordenação no qual o átomo central, o zinco(II), atua como ácido de Lewis, ligado aos ligantes  $\text{OH}^-$ , ou  $\text{O}^{2-}$  por meio de ligações coordenadas, formando os octaedros  $\text{ZnO}_6$  e os tetraedros  $\text{ZnO}_4$  (na osakaíta) e  $\text{ZnO}_3\text{Cl}$  (na gordaíta e na simonkolléita).

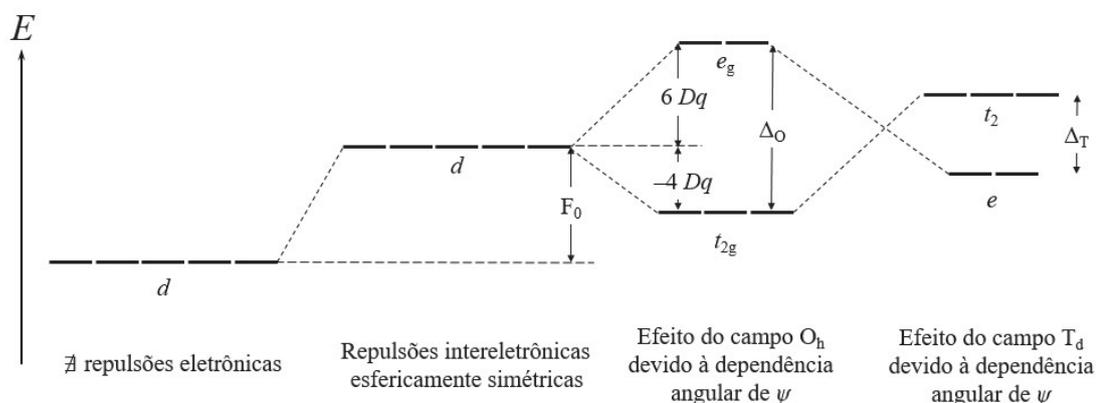
Pode-se descrever os efeitos das geometrias tetraédricas e octaédricas em termos da teoria do campo cristalino (TCC), e da teoria do campo ligante (TCL) com base na teoria do orbital molecular (TOM).

Segundo essas teorias, as funções de onda  $\psi$  dos orbitais de simetria  $d$  de um átomo sofrem distorções e perda de degenerescência ao se aproximarem dos ligantes, que são, pela TCC, considerados como pontos com carga negativa. Essas distorções se devem à repulsão intereletrônica por conta do potencial do campo elétrico  $\vec{E}$  dessas cargas, que atua em função da posição delas no espaço,  $V(x,y,z)$ . Os efeitos desses campos são diferentes, portanto para os 6 ligantes no octaedro, que mostram um campo elétrico mais forte, e para os 4 ligantes no tetraedro, que resulta em um campo mais fraco, com menor desdobramento como mostra a **Figura 13**, muito embora o parâmetro de desdobramento do campo cristalino também seja função da natureza dos ligantes, na série espectroquímica, na ordem do aumento da força do campo, na qual estão destacados os ligantes importantes neste trabalho:<sup>199</sup>



Nos compostos de coordenação com íons de metais de transição, esses desdobramentos se mostram muito importantes devido à faixa de energia na qual os valores de  $\Delta_0$  e de  $\Delta_T$  se apresentam, frequentemente na faixa de energia dos fótons visíveis, o que dão a esses compostos suas cores, em função da sua configuração eletrônica. Além disso, o conhecimento mais profundo dessas teorias, somado com a Teoria de Grupos, ajuda a entender mais da reatividade desses materiais, assim como seu comportamento frente à radiação eletromagnética, com todas as aplicações envolvidas.

**Figura 13.** Desdobramento dos orbitais d devido às repulsões intereletrônicas de simetria esférica, do campo de simetria  $O_h$  e do campo de simetria  $T_d$ .



Nessa figura, o valor de  $F_0$ , parâmetro de Slater-Condon referente às repulsões das cargas em simetria esférica, devido à parte radial de  $\psi$ , se assemelha ao parâmetro de Racah  $A$ .

A reatividade desses compostos, pode ser melhor explicada pela TCL, com os termos da TOM, que interpreta o orbital molecular,  $|\Psi\rangle$ , — e a ligação química formada nos compostos de coordenação — como a combinação linear dos orbitais atômicos  $|\psi_j\rangle$  dos átomos envolvidos (E.3.2), que é intimamente relacionada à integral de sobreposição  $S_{ij}$ , definida na equação E.3.3.<sup>199,209–211</sup>

$$|\Psi\rangle \equiv \sum_j c_j |\psi_j\rangle \quad \text{E.3.2}$$

$$S_{ij} \equiv \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \psi_j dx dy dz \quad \text{E.3.3}$$

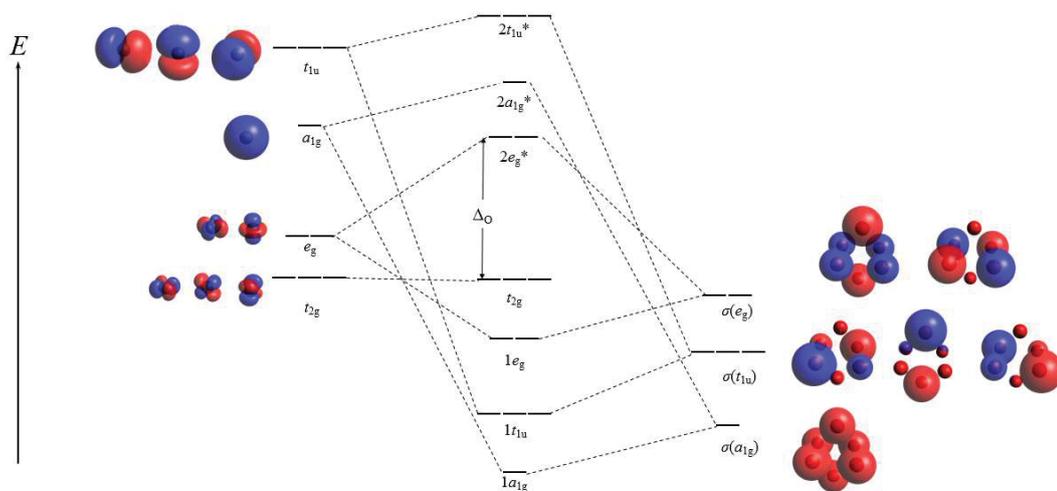
Como resultado da combinação linear de dois orbitais atômicos é a formação de dois orbitais moleculares, um de caráter ligante, estabilizante, e outro de caráter antiligante, com caráter mais desestabilizante que o orbital ligante consegue estabilizar.

A aplicação dessa teoria na TCC leva à teoria do campo ligante, que estuda a formação dos orbitais moleculares nos compostos de coordenação.

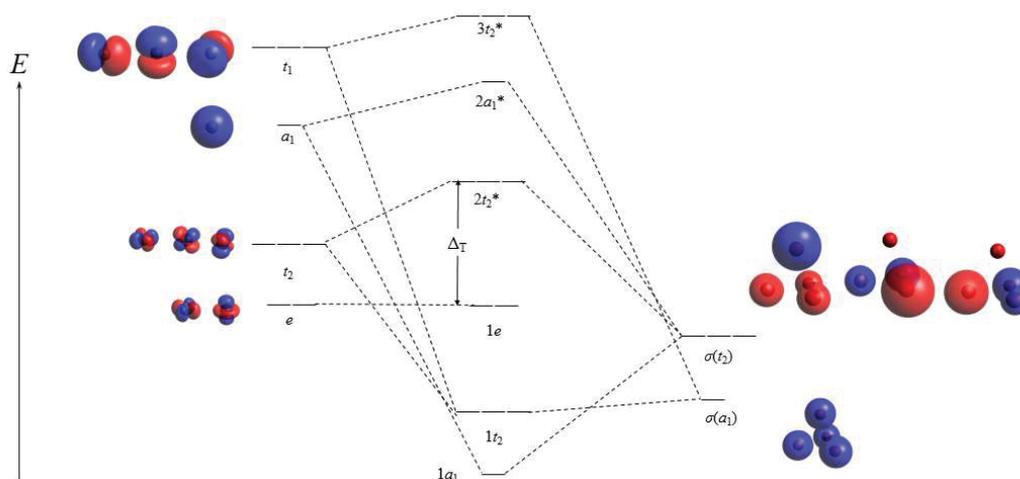
Os diagramas de orbitais moleculares qualitativos dos sítios octaédricos e tetraédricos nos hidroxissais de zinco podem ser construídos levando-se em consideração os termos da Teoria de Grupos, que permite a combinação linear de orbitais de mesma simetria.

Faz-se então a combinação linear dos orbitais  $3d$ ,  $4s$  e  $4p$  do átomo central com a combinação linear dos orbitais de simetria  $\sigma$  do ligante, considerando ligações simples, resultando diagrama de orbitais moleculares da **Figura 14** para os sítios octaédricos, e da **Figura 15** (com suas constantes  $c_j$  normalizadas, representando seu tamanho no espaço) para os sítios tetraédricos com ligantes  $\sigma$ -doadores, tal como o hidróxido e o água.

**Figura 14.** Diagrama de orbitais moleculares dos sítios octaédricos nos hidroxissais lamelares com ligantes  $\sigma$ -doadores.



**Figura 15.** Diagrama de orbitais moleculares dos sítios tetraédricos nos hidroxissais lamelares com ligantes  $\sigma$ -doadores.

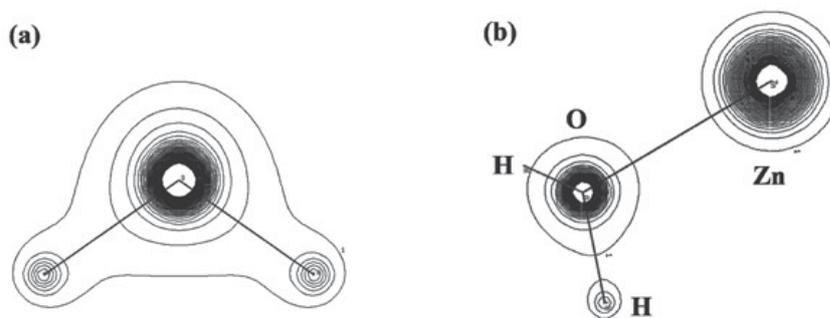


O ligante água é um ligante de campo intermediário quando ligado a íons metálicos divalentes, presente no meio da série espectroquímica, considerado apenas um ligante  $\sigma$ -doador, não podendo doar mais elétrons devido à carga positiva que adquire ao doar o primeiro par eletrônico na ligação coordenada  $\sigma$ , contraindo os orbitais  $p$ , diminuindo a sobreposição com

os orbitais  $d$  do metal,  $S_{p-d}$ , e, com isso, diminuindo a possibilidade de doação ao átomo metálico central, além de não possuir orbital vazio para a possibilidade de retrodoação, não podendo ser um ácido- $\pi$ .

De fato, é essa característica que faz ácidos de Lewis modificarem o pH do meio onde se encontram, pela forte ligação  $\sigma$  formada pela coordenação do ligante água e acúmulo de carga positiva no átomo de oxigênio, o que enfraquece a sobreposição dos orbitais relativos à ligação O–H, e diminui a densidade eletrônica entre os dois átomos, enfraquecendo a ligação e permitindo a dissociação mais facilitada do próton ao meio, acidificando-o. Isso pode ser visto nos gráficos de densidade eletrônica de mesma isosuperfície para a molécula de água e para o  $Zn^{2+}$  coordenado ao ligante  $\text{OH}_2$  (**Figura 16**), calculados por DFT, onde pode-se ver uma falta de densidade eletrônica entre o átomo de oxigênio e hidrogênio, além de uma leve deformação na densidade eletrônica no átomo de oxigênio na direção do  $Zn^{2+}$ . O mesmo raciocínio é aplicado para os modos vibracionais de estiramento da ligação O–H em moléculas de água ligadas a ácidos de Lewis, que torna essas vibrações menos energéticas.

**Figura 16.** Gráficos da densidade eletrônica da molécula livre de água (a), do aduto de ligante água ligado a um íon zinco(II), mostrando alto caráter iônico na ligação química e diminuição de densidade eletrônica na ligação O–H (b).



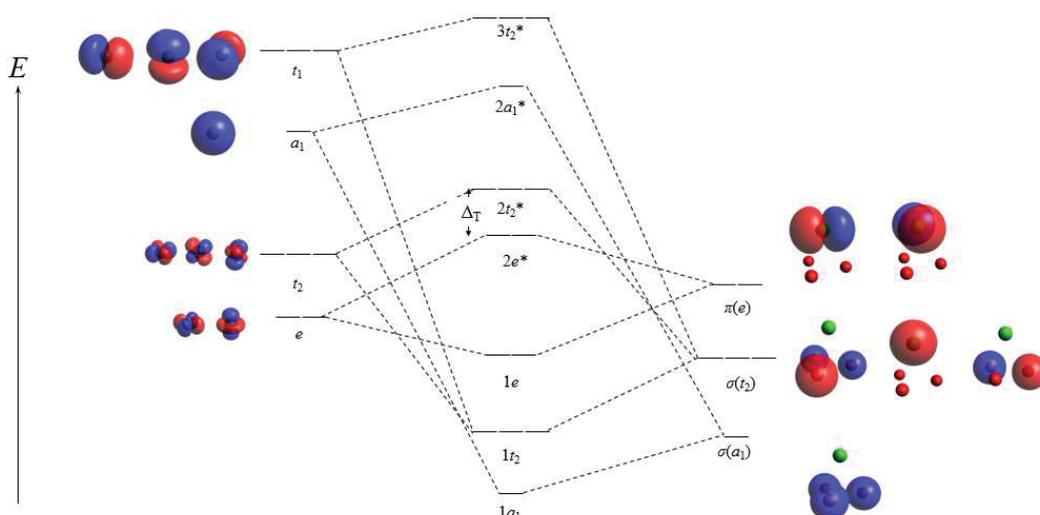
O ligante clorido, contudo, aparece no começo da série espectroquímica, se referindo a um ligante de campo fraco. O  $\text{Cl}^-$ , além de ser um ligante  $\sigma$ -doador mostra um raio iônico bastante grande e uma nuvem eletrônica bastante polarizável, com um grande valor da integral de sobreposição  $S_{pd}$ , dos seus orbitais  $p$ , de simetria  $e$ , permitindo, portanto, a ligação química com os orbitais  $d(e)$  do centro metálico, que com o ligante água se mantinha como orbitais não ligantes. Isso dá ao clorido a característica de ligante  $\pi$ -doador, e modifica o diagrama de orbitais moleculares, diminuindo o valor de  $\Delta_T$ , como é de se esperar de um ligante de campo fraco (**Figura 17**). Frequentemente populado, esse orbital, anteriormente não ligante ( $1e$ ), passa a adquirir um caráter mais antiligante ( $2e^*$ ), o que também pode refletir a força da ligação M–

Cl. Além disso, diferenças nas formas dos orbitais atômicos do metal poderiam ser esperadas devido ao abaixamento da simetria  $T_d$ , no tetraedro regular de  $MO_4$  ao tetraedro distorcido do  $MO_3Cl$  ( $C_{3v}$ ), embora essa modificação não seja tão importante no diagrama de orbitais moleculares, sendo a principal diferença a participação dos orbitais  $\pi(e)$  na ligação química, que, com os ligantes de campo mais forte (**Figura 15**, orbitais moleculares  $1e$ ), apresentavam-se como não-ligantes.

Embora os diagramas qualitativos consigam dar uma ideia bastante completa dos fenômenos eletrônicos envolvendo os compostos de coordenação, apenas resultados quantitativos, resultados de métodos *ab initio* com os autovalores que satisfaçam a equação de Schrödinger para o sistema, ou métodos semi-empíricos parametrizados, podem dar maior exatidão quanto aos valores de energia  $E$  dos orbitais moleculares.<sup>209,212</sup>

O entendimento desses diagramas permite uma maior compreensão dos fenômenos espectroscópicos presentes nos HSLs, auxiliando, por exemplo, na atribuição de espectros eletrônicos, pelas transições no campo cristalino, envolvendo os orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  ( $e$  e  $t_2$  para os tetraedros) em função do estado de oxidação do metal de transição, ou pelas transições de transferência de carga como MLCT ou LMCT, que também ocorrem nesse tipo de material e apresentam grande importância nas suas aplicações fotocatalíticas.<sup>213,214</sup>

**Figura 17.** Diagrama de orbitais moleculares dos sítios tetraédricos nos hidroxissais lamelares com ligantes  $\pi$ -doadores.



A reatividade envolvendo a posição apical dos sítios tetraédricos, que pode ser ocupada tanto pelo ligante água quanto pelo ligante clorido nas fases dos hidroxissais de zinco OSK,

SMK e GOR, pode ser completada pela teoria dos ácidos e bases duros e moles (HSAB).<sup>193,194,199,215-219</sup>

A dureza (absoluta) de uma espécie química,  $\eta$ , seja ela uma base ou um ácido, com certa energia do estado fundamental em função do número de elétrons  $E = f(N)$ , pode ser definida pela equação **E.3.4**.<sup>194</sup>

$$\eta \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_Z = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial N} \right)_Z \mu = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial N} \right)_Z \chi \quad \text{E.3.4}$$

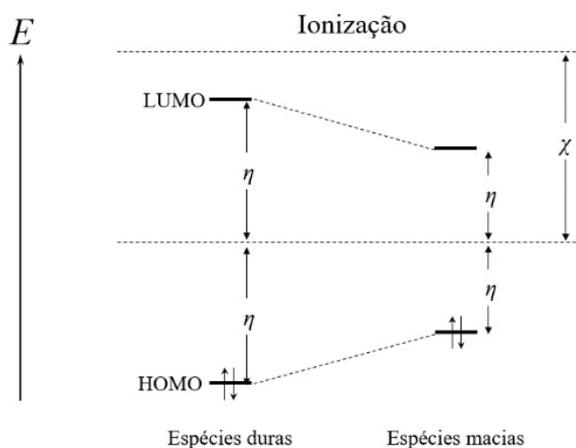
onde  $Z$  é o número atômico do átomo em questão,  $\mu$  é o seu potencial químico —  $\mu \equiv (\partial E / \partial N)_Z$  — e  $\chi$  é a eletronegatividade de Mulliken (**E.3.5**)

$$\chi \equiv - \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_Z = -\mu = \frac{I + E_{ac}}{2} \quad \text{E.3.5}$$

$$\therefore \eta \approx \frac{I - E_{ac}}{2} \quad \blacksquare$$

onde  $I$  é a energia de ionização, e  $E_{ac}$  é a afinidade eletrônica. Com essas equações, é graficamente possível se construir um diagrama de energia que diferencie espécies duras de espécies macias (**Figura 18**).

**Figura 18.** Definição de dureza e de maciez em termos da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO.<sup>199</sup>



Lavando-se em consideração, ainda, o teorema de Koopmans, que interpreta as energias dos orbitais de fronteira com os valores de afinidade eletrônica e energia de ionização (E.3.6 e E.3.7). Isso dá à interpretação uma linguagem mais próxima da teoria do orbital molecular.<sup>140,199</sup>

$$E_{\text{HOMO}} = -I \quad \text{E.3.6}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -E_{\text{ae}} \quad \text{E.3.7}$$

Observa-se pela a expressão matemática para a polarizabilidade  $\alpha$ , (E.3.8), que espécies químicas com diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO ( $E_g$ , E.3.9) baixa refletem em espécies bastante polarizáveis.

$$\alpha \approx \sqrt[3]{\frac{1}{I - E_{\text{ae}}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{E_g}} \quad \text{E.3.9}$$

$$\therefore E_g \equiv E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 2\eta \quad \text{E.3.9}$$

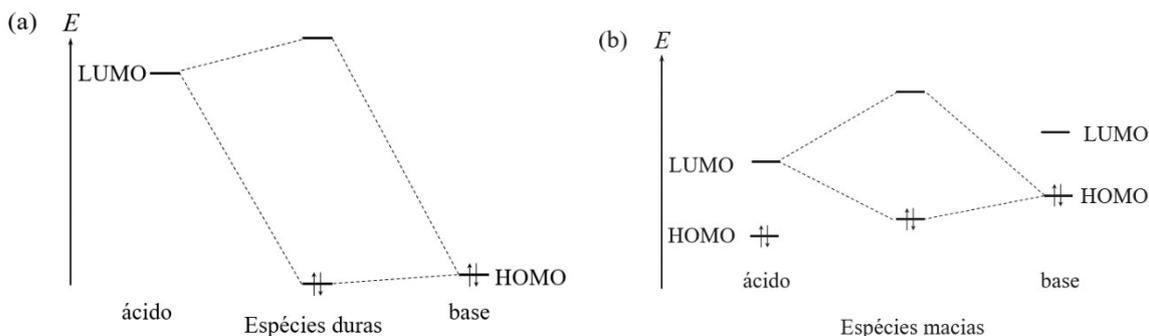
Espécies mais macias, portanto, têm maior facilidade de ter sua nuvem eletrônica distorcida por campos elétricos, e favorecem ligações covalentes, enquanto espécies mais duras não mostram grandes modificações na densidade eletrônica e tendem a fazer ligações iônicas, tais como as vistas entre o  $\text{Zn}^{2+}$  e os ligantes hidróxido nas lamelas dos hidróxidos e hidroxissais lamelares.

Segundo a HSAB, sabe-se que ácidos duros formam ligações fortes com bases duras (por ligações de alto caráter iônico — alto  $E_g$ ), e ácidos macios se ligam mais fortemente a bases macias (por ligações covalentes, visto a proximidade dos orbitais HOMO e LUMO — (Figura 18 e Figura 19).

O zinco(II), assim como os outros íons divalentes dos metais da primeira série de transição apresentam-se como ácidos duros, por conta do seu pequeno raio iônico e alta carga positiva. Nos hidróxidos, HSLs e HDLs, o ambiente de coordenação em volta dos íons metálicos rico em ligantes  $\text{HO}^-$ , bases duras, faz com que o caráter das ligações que compõem as lamelas se mostre mais iônico que covalente, por conta das interações das bases duras com os ácidos duros. Esse ambiente mais iônico não permite com que a densidade eletrônica dos

íons  $M^{2+}$  seja distribuída ao longo do material lamelar, mantendo-se concentrada no átomo, o que aumenta a sua dureza.

**Figura 19.** Diagramas de orbitais moleculares envolvendo ligações entre espécies duras (ligação iônica) e espécies macias (ligação covalente).



No esquema da **Figura 19** é possível ainda ver que há proximidade entre as energias dos orbitais moleculares ( $\Psi$ ) e as dos orbitais originais ( $\psi_j$ ) em adutos ácido-base duros de Lewis, enquanto que em adutos ácido-base macios essa proximidade é menor. Vale lembrar aqui que quanto maior a proximidade energética de um orbital molecular com um de seus orbitais originais, maior é o valor da contribuição  $c_j$  deste orbital final (**E.3.2**). Isso se traduz em uma maior semelhança entre  $\Psi$  e  $\psi_j$ , e portanto maior densidade eletrônica (proporcional a  $|\Psi|^2$ , **E.3.10**, segundo a interpretação de Born<sup>140</sup>) nos átomos, com maior caráter iônico na ligação química. Isso também pode ser visto na **Figura 16**.

$$|\Psi|^2 \equiv \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^* \psi_1 dx dy dz \quad \text{E.3.10}$$

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para as espécies macias, que apresentam orbitais moleculares com energias menos próximas das energias dos orbitais originais, resultando em densidades eletrônicas não-localizadas nos átomos, o que se mostra como uma boa ilustração do efeito nefelauxético, com menores repulsões intereletrônicas, e ligações químicas com maior caráter covalente.

Pode-se concluir, portanto que as ligações presentes nos materiais estudados apresentam-se, em ordem de força de ligação:



Isso certamente influencia nas propriedades do sólido, tal como reatividade e capacidade de troca iônica.

#### 4. O PROCESSO DIADOCY E SEUS EFEITOS NO CAMPO CRISTALINO DOS HIDROXISSAIS LAMELARES

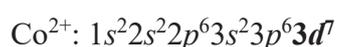
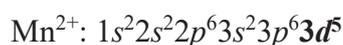
Ainda levando em consideração a reatividade dos HSLs, acredita-se que as reações de troca não aconteçam apenas nos espaços interlamelares, mas que também seja possível a troca de espécies intralamelares.

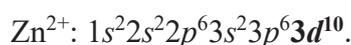
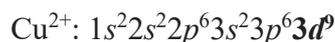
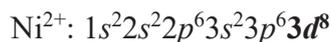
Conhecido como o método de troca catiônica intralamelar que ocorre nos HDLs e HSLs trocadores aniônicos,<sup>6</sup> o processo diadochy é definido pela mineralogia e química de minerais como uma reação de substituição isomórfica, sendo a “substituição de um íon ou um átomo em uma rede cristalina em particular”.<sup>220</sup> É um processo pouco favorecido em ambientes de baixa atividade iônica, sendo promovido em situações de grande concentração dos íons substituintes e dependente de vários fatores, tais como temperatura da reação, a disponibilidade do íon substituinte, assim como seu raio, carga e estrutura eletrônica relativos ao seu *par diadóchico*. Como um exemplo, em estruturas de olivinas, íons de  $\text{Fe}^{2+}$  podem substituir completamente os íons de  $\text{Mg}^{2+}$  (par  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ).<sup>220</sup>

No processo diadochy, é possível a entrada de um metal da solução no domínio intralamelar, envolvendo a saída de um metal de mesma valência, em um processo que leva em consideração a temperatura de equilíbrio químico (energética), carga iônica, raio iônico e estrutura do par diadóchico (*diadochic partners*), e a disponibilidade da espécie substituinte.<sup>220-223</sup> Portanto, pode-se esperar que o processo diadochy seja uma boa alternativa para a produção de materiais do tipo gordaíta com outros metais divalentes no domínio intralamelar. Um exemplo de aplicação imediata desses materiais seria a obtenção de catalisadores, nos quais os metais dopantes estariam distribuídos na superfície dos óxidos obtidos pós calcinação dos HSLs. Essa propriedade é de difícil obtenção pelos métodos tradicionais de formação de óxidos devido à ocorrência da agregação das partículas resultantes, o que deixa os metais dopantes menos disponíveis nas superfícies.

Para se compreender as reações diadochy nos hidroxissais lamelares é preciso entender um pouco melhor cada espécie substituinte nos pares diadóchicos estudados.

Os íons utilizados neste trabalho para se realizar a reação diadochy se tratam de cátions divalentes de metais da primeira série de transição, com as configurações eletrônicas, segundo o princípio de Aufbau:





Todos esses íons compartilham a mesma classificação quanto à acidez de Pearson em HSLs, e têm valores de raio iônico semelhantes (**Tabela 4**). Isso faz deles bons candidatos a pares diadóchicos de sucesso com o  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ ), principalmente visto o conhecimento do caráter iônico das ligações  $\text{M}-\text{OH}^-$  que compõem as lamelas dos HSLs. O par diadóchico  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  não foi utilizado devido à sua baixa estabilidade em soluções aquosas em atmosferas não-inertes.

**Tabela 4.** Raios iônicos dos íons divalentes utilizados em pm.\*

Nº de coordenação	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
4		58	55	57	60
6	67	65	69	73	74

\*Fonte: Shannon & Prewitt<sup>163,164</sup>

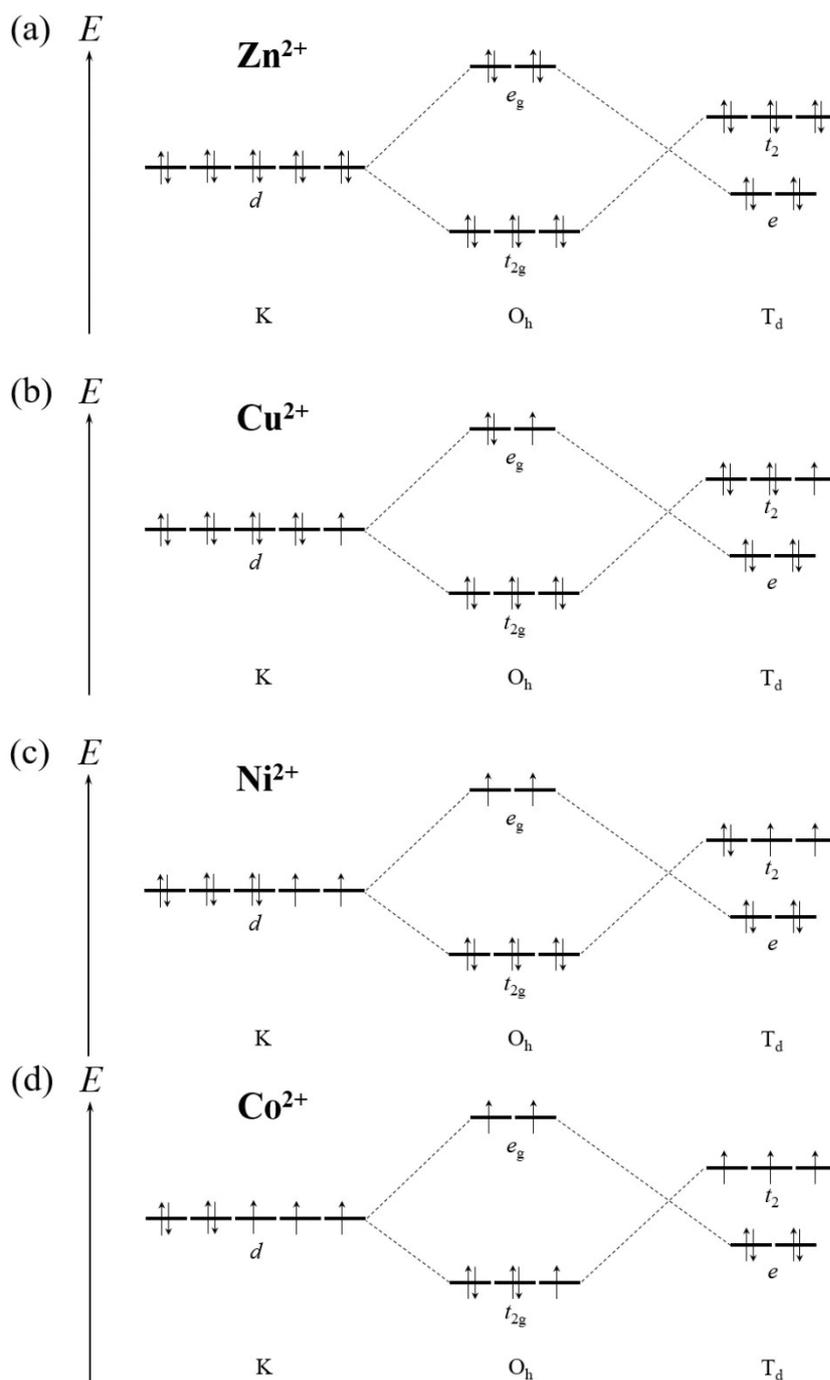
Não foram reportados mecanismos definidos para a substituição diadochy até o momento. Contudo, um ponto importante a ser levado em consideração para se pensar na possibilidade dessas reações de substituição é a disponibilidade dos sítios substituíveis, assim como a energia de ativação necessária para que ela ocorra.

Os íons zinco(II) presentes nos hidroxissais a serem substituídos se encontram estáveis nas suas posições cristalográficas, e estima-se que a energia necessária para tirá-los dessas posições, que por definição são as mais estáveis por estarem em um cristal, seja muito grande. Seria necessário, portanto, um meio com potencial químico grande o suficiente para que o zinco se torne mais estável fora do cristal que dentro, e que assim, na saída do zinco, o íon substituinte possa se alocar no defeito criado no cristal. Espera-se, contudo, que esse efeito ocorra de forma concertada, visto a semelhança dos pares diadóchicos. Além disso, outros fenômenos de difusão devem ser levados em consideração visto que as lamelas no interior das partículas não estão em contato com a solução.

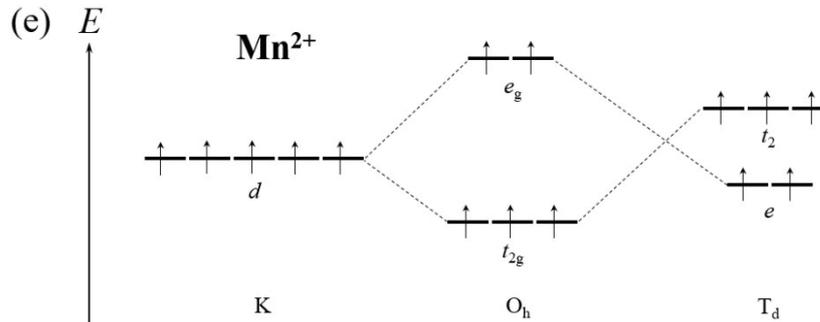
As diferentes configurações eletrônicas dos íons metálicos envolvidos nos pares diadóchicos deste trabalho promovem a mudança da cor, devido às suas transições características de campo cristalino (**Figura 20**).

Algumas dessas configurações eletrônicas são ainda passíveis de serem desdobradas em diferentes estados eletrônicos, que dão origem às suas diferentes transições eletrônicas (**Figura 21**). As tabelas de caracteres dos grupos de ponto envolvidos neste trabalho se encontram no **Anexo II**.

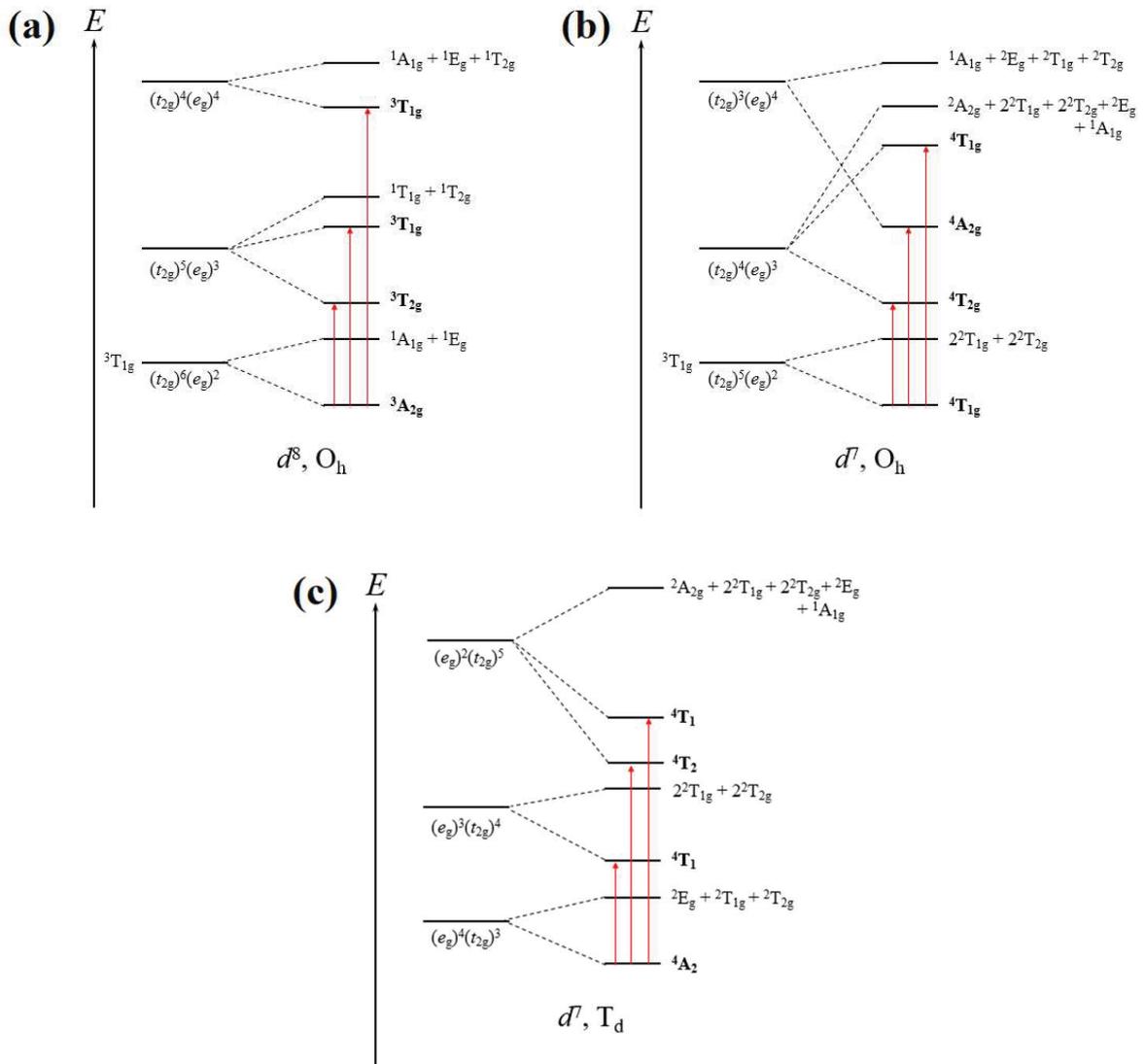
**Figura 20.** Diagramas de desdobramento de campo cristalino octaédricos e tetraédrico para os íons divalentes de zinco (a), cobre (b), níquel (c), cobalto (d) e manganês (e).



**Figura 20.** Diagramas de desdobramento de campo cristalino octaédricos e tetraédrico para os íons divalentes de zinco (a), cobre (b), níquel (c), cobalto (d) e manganês (e). (continuação)



**Figura 21.** Diagramas de estados dos íons de configuração  $d^8$  em campo octaédrico (a) e  $d^7$  em campos octaédricos (b) e tetraédricos (c).



Lançando-se mão da Teoria de Grupos, pode-se realizar a análise da probabilidade de essas transições ocorrerem como bandas de grande intensidade ou não. A probabilidade de

transições eletrônicas de um orbital (ou estado eletrônico)  $\psi_0$  a um  $\psi_f$  e as intensidades das bandas de absorção dessas transições é proporcional à integral do momento de transição  $\vec{M}$  (E.4.1), sendo ela permitida se a relação  $\vec{M} \neq \vec{0}$  for satisfeita. Essa relação está relacionada ao momento de dipolo elétrico de transição  $\Delta\vec{\mu} \neq \vec{0}$ .

$$\vec{M} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi_f^* \hat{\mu} \psi_0 \, dx dy dz = \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_0 \rangle \quad \text{E.4.1}$$

Em termos da Teoria de Grupos, essa regra de seleção pode ser descrita como o produto das representações de simetria de  $\psi_f$ ,  $\hat{\mu}$ , e  $\psi_0$ , que devem conter necessariamente a representação irreduzível totalmente simétrica do grupo de ponto do sistema estudado (*cf.* Anexo III):

$$\Gamma(\psi_f) \otimes \Gamma(\hat{\mu}) \otimes \Gamma(\psi_0) \ni A_1$$

sendo que o operador  $\hat{\mu}$  se transforma, em função do grupo de ponto em questão, em:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{C_{3v}} &\sim A + E = \begin{pmatrix} A \\ E \end{pmatrix}, \text{ sendo que} \\ \hat{\mu}_{O_h} &\sim T_{1u} \text{ e} \\ \hat{\mu}_{T_d} &\sim T_2. \end{aligned}$$

Fazendo-se a análise para as transições do íon  $d^8$  em simetria octaédrica com as transições permitidas por *spin*, na **Figura 21a**, são  ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ , e  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ , tem-se

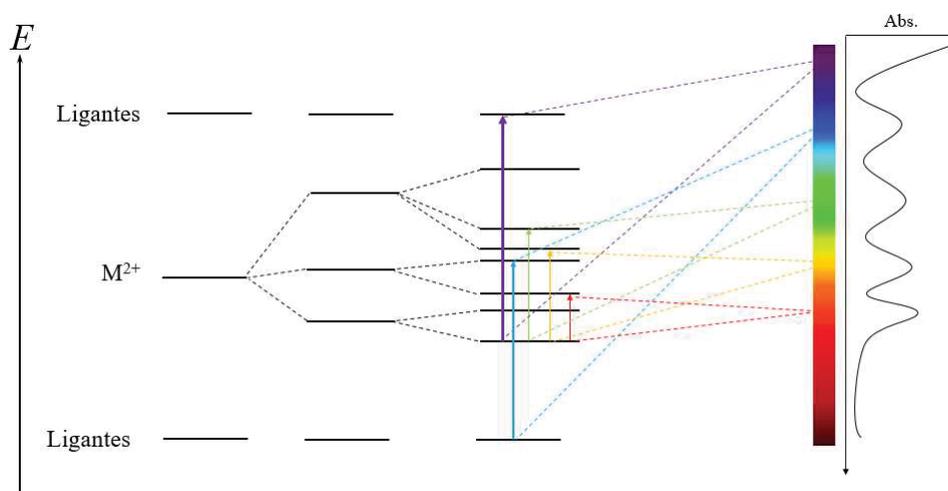
$${}^3A_{2g} \otimes T_{1u} \otimes {}^3T_{2g} = A_1 + E + T_1 + T_2$$

$${}^3A_{2g} \otimes T_{1u} \otimes {}^3T_{1g} = A_2 + E + T_1 + T_2$$

Percebe-se que a transição para o estado  ${}^3T_{2g}$  se mostra orbitalmente permitida, por conter a representação totalmente simétrica. Contudo, a transição aos estados  ${}^3T_{1g}$  são proibidas por Laporte, e espera-se que essas bandas se mostrem pouco intensas.

O mesmo raciocínio pode ser seguido para os sistemas envolvendo outras configurações eletrônicas e em outros efeitos de campo. Comparando-se essas transições eletrônicas no campo cristalino com o diagrama de orbitais moleculares dos sítios octaédricos nos hidroxissais (**Figura 14**), por exemplo, pode-se ter uma ideia melhor das transições eletrônicas em um espectro de absorção (**Figura 22**). Pode-se perceber que quanto maior a distância entre os estados iniciais e finais, maior é a energia do fóton absorvido mostrado no espectro de absorção.

**Figura 22.** Desdobramentos dos níveis de energia dos orbitais moleculares, configurações eletrônicas e estados eletrônicos e relação das transições eletrônicas entre os estados eletrônicos no campo cristalino e sua comparação com as transições de transferência de carga MLCT e LMCT, e atribuição dessas transições nos espectros de absorção.



O sucesso das reações diadochy podem ser, portanto, confirmadas pela técnica de espectroscopia eletrônica, na qual as bandas podem ser atribuídas em função das espécies substituintes.

## 5. OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação é o estudo da dinâmica de síntese, da caracterização e da reatividade de compostos baseados nos hidroxissulfatos de zinco *viz.* a gordaíta — de fórmula química  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — e osakaíta —  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  —, além da obtenção de análogos desses materiais baseados em outros metais de transição.

Para atingir os objetivos gerais acima, citam-se como objetivos específicos deste trabalho:

- estudar as diferentes rotas sintéticas para produção dos hidroxissulfatos de zinco: gordaíta e osakaíta;
- estudar a dependência de minerais precursores na formação dos materiais;
- estudar a dependência da concentração de ligantes na formação dos materiais;
- estudar a possibilidade de utilizar as reações diadochy para a preparação dos materiais análogos baseados em outros metais de transição;
- estudar o comportamento dos materiais produzidos quando submetidos a tratamentos térmicos; e
- estudar a reatividade dos materiais lamelares produzidos.

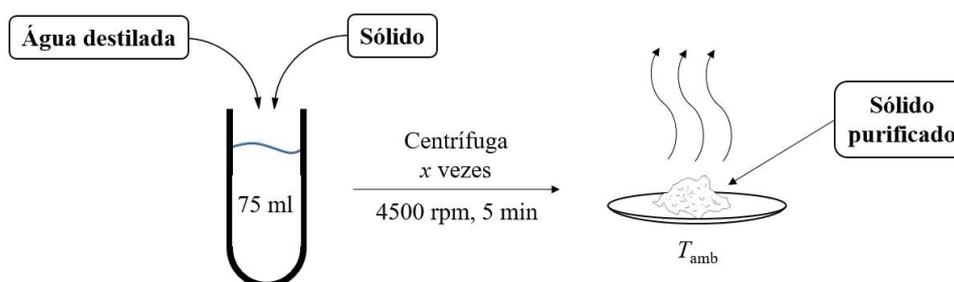
## 6. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho, diferentes métodos foram utilizados para se estudar a obtenção das fases dos HSLs de zinco do tipo gordaíta e seus análogos, a fim de se conhecer melhor a química envolvida na formação deste material.

Todos os reagentes foram utilizados sem tratamentos adicionais de purificação. De maneira geral, os reagentes e solventes que foram utilizados nesse trabalho foram de grau comercial ou analítico (Reatec, Sigma-Aldrich, Synth Vetec). Foi utilizada água destilada ou desionizada nos procedimentos experimentais.

Todas as etapas de **Purificação** e **Secagem** foram seguidas da mesma forma (**Figura 23**). A purificação dos produtos se deu por meio da lavagem dos produtos com 75 ml de água destilada em regime turbulento em um tubo de centrífuga. Após a lavagem, a suspensão resultante foi centrifugada em 4500 rpm por 5 min. Esse procedimento foi feito 3 vezes. A secagem do produto final foi feita deixando-se o sólido secar em dessecador à temperatura ambiente, para que não houvesse perda de moléculas de água de hidratação. Todos os materiais, quando secos, mostraram interessante susceptibilidade à eletricidade estática.

**Figura 23.** Metodologia de purificação e secagem dos produtos sintetizados neste trabalho.

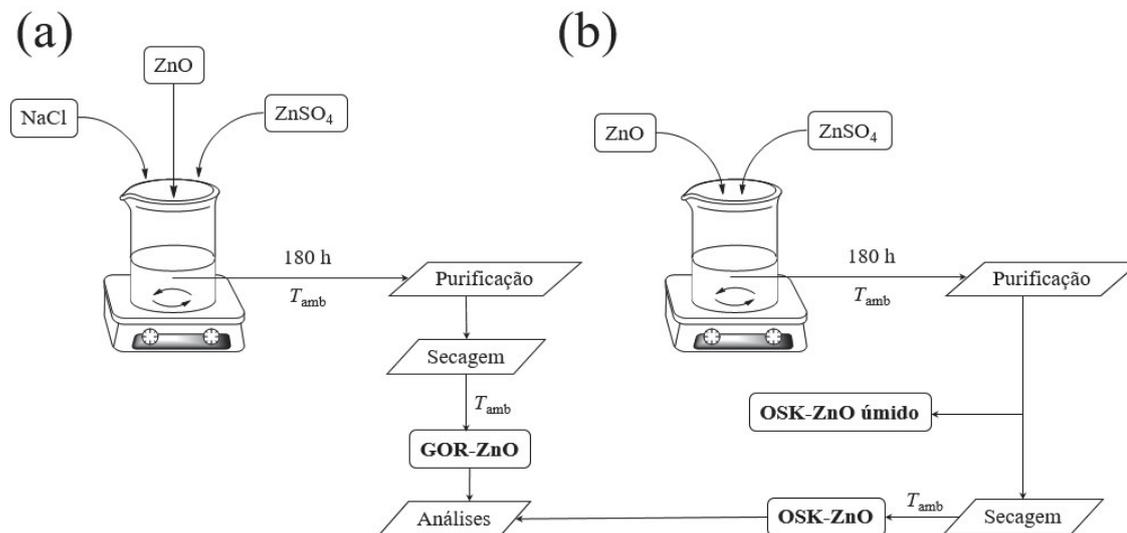


### 6.1. SÍNTESE DA GORDAÍTA POR MEIO DA HIDRÓLISE DO ÓXIDO DE ZINCO (SÍNTESE CLÁSSICA)

Sendo a síntese mais reportada, chamada aqui de síntese clássica, a síntese se deu adicionando-se 0,0123 mol de ZnO a um béquer com 50 ml de uma solução aquosa de 0,015 mol ZnSO<sub>4</sub> e 0,045 mol NaCl. A reação foi mantida em agitação constante por 180 h à temperatura ambiente. Para se sintetizar a osakaíta, o mesmo método foi seguido, contudo com a ausência de NaCl. A **Figura 24** ilustra este método. Os sólidos formados foram chamados de

**GOR-ZnO** e de **OSK-ZnO** e foram purificados e secos para posteriores análises. Uma amostra de OSK-ZnO ainda úmida foi estudada por PXRD.

**Figura 24.** Metodologia de síntese da gordaíta (a) e da osakaíta (b) por meio da hidrólise do óxido de zinco.



O mesmo procedimento foi seguido para uma síntese de gordaíta trocando-se as fontes dos íons. Nesse procedimento, 0,0123 mol de ZnO foi adicionado a um béquer com 50 ml de uma solução aquosa de 0,015 mol ZnCl<sub>2</sub> e 0,022 mol Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a fim de se manter a concentração de cátions do método clássico. Essa amostra que foi chamada de **GOR-ZnO<sub>i</sub>**, foi purificada e seca para posterior análise.

Essa metodologia também foi seguida para se estudar como a reação se dá em diferentes concentrações de cloreto. Para isso, o mesmo procedimento foi seguido, com 0,0123 mol de ZnO em uma solução de 50 ml de 0,045 mol de ZnSO<sub>4</sub>. A **Tabela 5** mostra as concentrações de NaCl utilizadas nas diferentes reações.

Os sólidos obtidos dessas reações foram purificados e secos para serem analisados.

**Tabela 5.** Quantidades de substância de NaCl utilizadas para o estudo do andamento da síntese da gordaíta pela hidrólise de ZnO.

Reação	$n(\text{NaCl}) / \text{mol}$
I	0,001
II	0,015
III	0,030
IV	0,045
V	0,100

Amostras de **GOR-ZnO** foram também utilizadas para se estudar o efeito da lavagem na conversão da gordaíta em osakaíta pela remoção do NaCl intercalado pela água destilada. Para isso, os produtos das reações com diferentes concentrações de NaCl foram lavados pelo método de purificação descrito previamente, contudo com o procedimento de lavagem repetido por 10 vezes. Os sólidos resultantes foram então secos à temperatura ambiente para posterior análise.

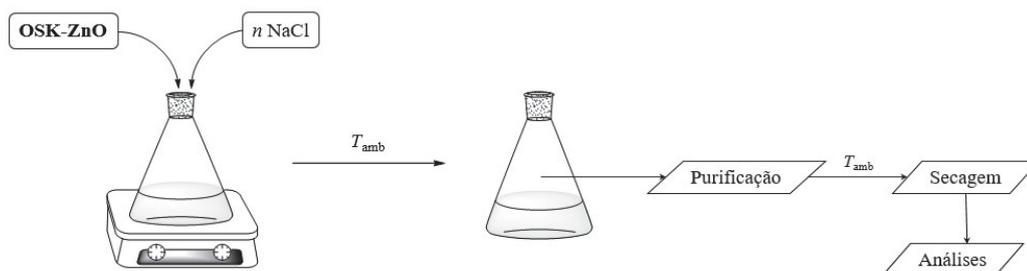
## 6.2. ESTUDO DE CONVERSÃO DA OSAKAÍTA EM GORDAÍTA

Para se realizar esse estudo, 0,30 g (0,547 mmol OSK  $\sim$  0,547 mmol  $^{\text{tet}}$ Zn-OH<sub>2</sub>) de amostras previamente sintetizadas de **OSK-ZnO** foram adicionados a 50 ml de soluções contendo diferentes concentrações de NaCl, a fim de se estudar o comportamento da osakaíta frente a diferentes razões  $\text{Cl}^-/\text{OH}_2$ , ligada à lamela (**Tabela 6**). As dispersões dos sólidos foram colocadas em agitação por duas semanas à temperatura ambiente. Os sólidos resultantes do procedimento foram lavados e secos para posterior análise (**Figura 25**).

**Tabela 6.** Quantidades de NaCl em gramas adicionadas nas diferentes reações para se estudar a conversão da osakaíta em gordaíta.

Reação	$\text{Cl}^-/\text{OH}_2$	$m_{\text{NaCl}} / \text{g}$
I	0,010	0,0032
II	0,33	0,011
III	0,66	0,021
IV	1,00	0,0320
V	1,50	0,0485
VI	2,00	0,0646

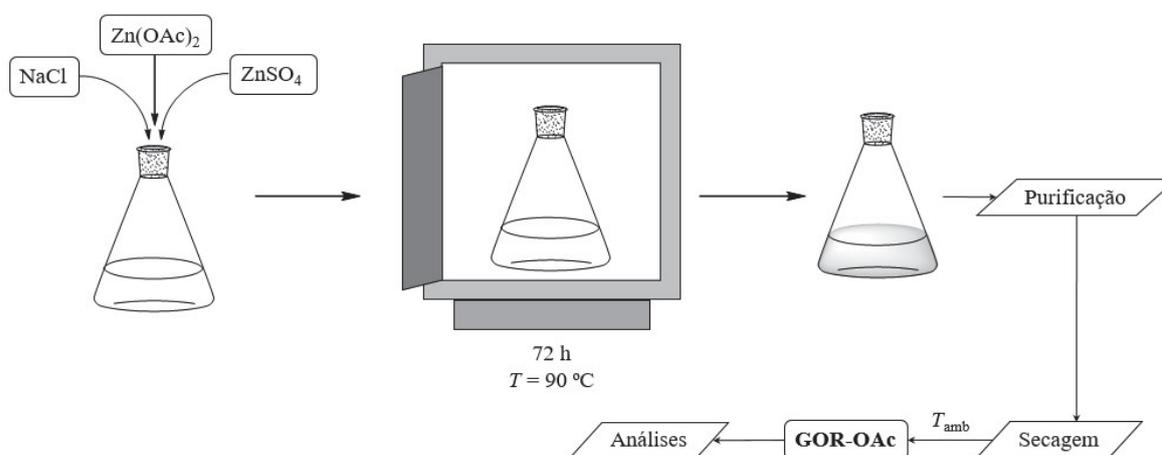
**Figura 25.** Metodologia para a reação de conversão da osakaíta previamente sintetizada à gordaíta pelo tratamento com diferentes concentrações de NaCl.



### 6.3. SÍNTESE HIDROTÉRMAL COM ACETATO

Para se sintetizar a gordaíta pelo método hidrotermal em presença de acetato de zinco, em um erlenmeyer contendo 50 ml de água destilada foram adicionados 0,1 mol de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , 0,045 mol de NaCl e 0,015 mol de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . A mistura foi então aquecida em estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 dias. O sólido resultante, chamado de **GOR-OAc**, foi purificado e seco à temperatura ambiente para ser analisado (**Figura 26**).

**Figura 26.** Metodologia para a síntese da gordaíta pelo método hidrotermal em presença de acetato de zinco.

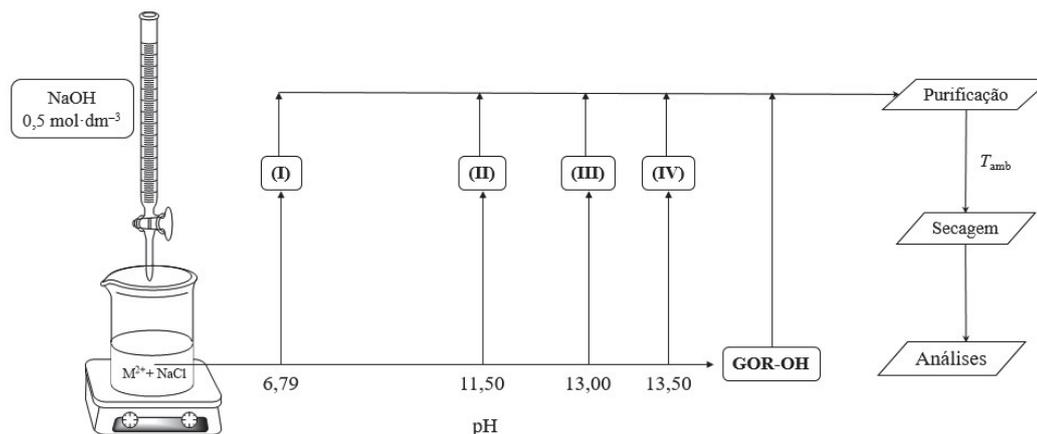


### 6.4. SÍNTESE DA GORDAÍTA POR ADIÇÃO DE HIDRÓXIDO

Para se estudar a síntese da gordaíta por meio da adição de hidróxido, a 100 ml de uma solução aquosa contendo 0,015 mol de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 0,045 mol de NaCl adicionou-se, gota a gota, uma solução de NaOH  $0,5\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  e alíquotas foram retiradas em diferentes valores de pH (**Figura 27**). Os sólidos retirados nas alíquotas foram purificados e secos para serem analisados.

Esse método foi utilizado, também, para se estudar o comportamento do  $\text{Mg}^{2+}$ , do  $\text{Ni}^{2+}$  e do  $\text{Co}^{2+}$ , seguindo-se o mesmo procedimento, contudo trocando-se o  $\text{ZnSO}_4$  por 0,015 mol do sulfato do cátion de interesse.

**Figura 27.** Metodologia para o estudo do comportamento dos íons metálicos frente à adição de hidróxido de sódio.



## 6.5. INTERDIFUSÃO DE AMÔNIA EM MEIO AQUOSO

Foram seguidos dois métodos que utilizam síntese de hidroxissais pelo mesmo fenômeno de interdifusão de amônia (difusão de amônia a uma solução a partir de uma atmosfera de  $NH_3$  gasosa).<sup>159,160</sup> Ambos foram utilizados e comparados (**Figura 28, Tabela 7**).

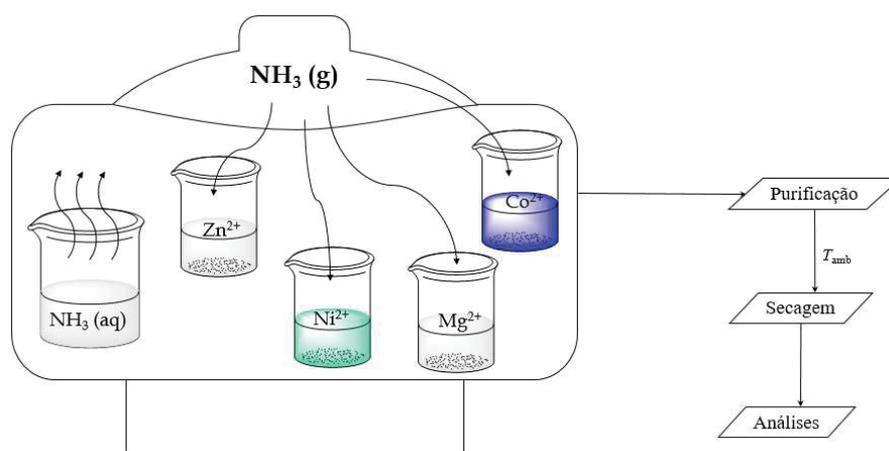
- Adaptando-se a síntese de de Haan<sup>159</sup>, em um béquer de 250 ml contendo cerca de 180 ml de água adicionou-se, com cuidado, 20 ml de uma solução de concentração  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de  $ZnSO_4$  e  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de  $NaCl$  no fundo do recipiente. Esse béquer foi alocado em um dessecador o qual continha outro béquer com 100 ml de uma solução  $3,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de amônia aquosa. O dessecador foi fechado, de modo a criar uma atmosfera rica em  $NH_3$  gasosa. Após 5 dias de reação percebeu-se a formação de sólidos no fundo e nas paredes do béquer contendo os íons metálicos, além disso, notou-se que a cor da solução concentrada no fundo do béquer, inicialmente, passou a se difundir pela solução aquosa ao longo dos dias.
- O método de Louër<sup>224</sup> foi utilizado como descrito, com 20 ml de uma solução com  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de  $ZnSO_4$ , e  $3,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de  $NaCl$ . A concentração da solução de amônia aquosa foi de  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Os sólidos obtidos dessas reações foram purificados e secos à temperatura ambiente para serem posteriormente analisados.

**Tabela 7.** Quantidades de substância utilizadas nos diferentes métodos sintéticos por interdifusão de amônia em meio aquoso.

Reagente	Reação de de Haan	Reação de Louër
$M^{II}SO_4$	0,5 mol	1,0 mol
NaCl	1,5 mol	3,0 mol
$H_2O$	20 ml	20 ml
$NH_3$ (aq)	$3,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

**Figura 28.** Metodologia utilizada para o estudo da interdifusão de amônia em meio aquoso.



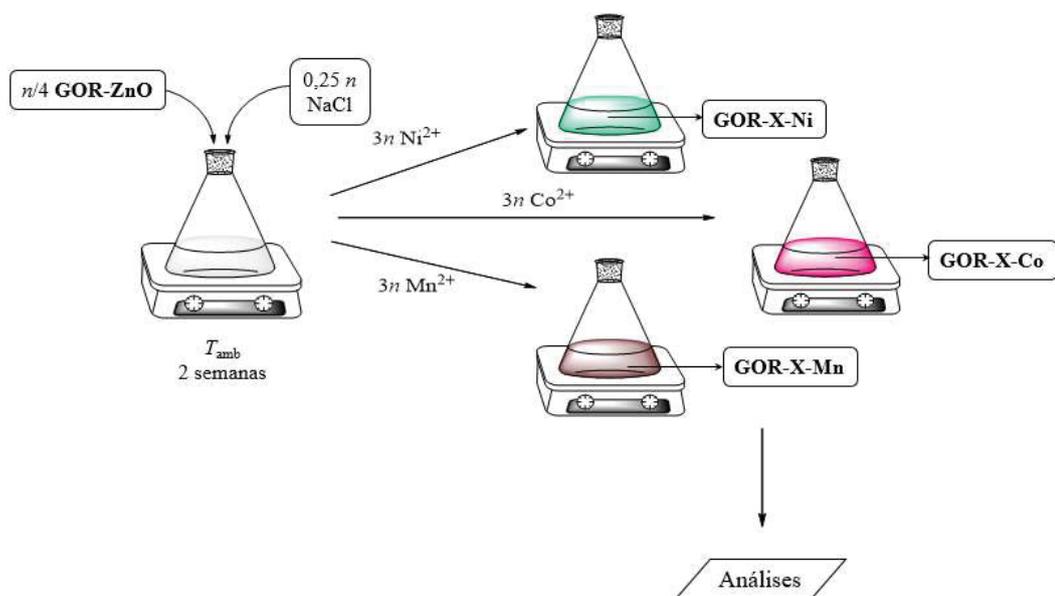
## 6.6. REAÇÕES DIADOCHY

As reações de substituição para a obtenção de HSLs do tipo gordaíta com outros metais divalentes foram feitas tratando-se as amostras de **GOR-ZnO** e **OSK-ZnO** previamente preparadas por meio da síntese com ZnO dispersas em soluções aquosas contendo cloretos ou sulfatos dos metais  $M^{II}$  a serem substituídos, onde  $M = Mn, Co$  e  $Ni$  para as reações com a gordaíta e  $M = Mn, Co, Ni$  e  $Cu$  para a osakaíta. Para a troca, a solução de metais foi preparada de modo que a concentração de íons metálicos fosse 3 vezes superior à quantidade de  $Zn^{2+}$  nos sólidos cristalinos originais. Para se evitar a intercalação de cátions  $M^{II}$  na **GOR-ZnO**, foi adicionada ao meio de reação uma quantidade de NaCl 10 vezes superior à quantidade de  $Na^+$  intercalado no material original a fim de se manter um baixo potencial químico para a reação de intercalação com os novos cátions. A **Figura 29** ilustra a metodologia aplicada para as amostras de **GOR-ZnO**. Para a osakaíta, o mesmo procedimento foi seguido, contudo com a ausência de NaCl e com cobre(II) como cátion substituinte. Além disso, para as amostras de **OSK-ZnO**, não foram utilizados sais de cloreto como fontes de  $M^{II}$ ; mas apenas sulfatos dos íons metálicos.

As dispersões foram colocadas em erlenmeyer e postas em agitação por 2 semanas, à temperatura ambiente, percebendo-se, ao longo da reação, mudanças significativas de cor nos primeiros 2 dias.

Os sólidos coloridos obtidos foram purificados e secos à temperatura ambiente para serem analisados.

**Figura 29.** Metodologia aplicada para o processo diadochy com gordaíta como material inicial.



## 7. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 7.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ (PXRD)

As medidas de difração de raios X de pó foram feitas em um difratômetro Shimadzu (modelo XRD-6000) com tubo de cobre com uma corrente de 20,0 A e tensão de 40,0 kV; movendo o goniômetro de 3 a 70 ° a uma velocidade de 2 °/min a um passo de 0,02 °. As amostras foram preparadas pingando-se uma dispersão aquosa dos sólidos a serem analisados em um substrato de vidro e secagem ao ar, promovendo a orientação preferencial dos cristais lamelares sobre o substrato, de forma a expor suas reflexões basais.

Para os cálculos de distância basal e identificação dos planos de difração e seus múltiplos nos difratogramas de raios X, foi utilizada a Lei de Bragg (E.7.1), onde  $n$  é a ordem de difração,  $d$  é a distância interplanar do pico,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda de emissão de raios X, considerando a média ponderada das emissões  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  do átomo de cobre:  $\lambda(K\alpha Cu) = 1,5418 \text{ \AA}$ . Para se realizar os cálculos, buscou-se sempre o pico de maior valor de  $n$  referente a um plano cristalográfico.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad \text{E.7.1}$$

$$\therefore d \propto (\sin\theta)^{-1} \quad \blacksquare$$

Essa equação mostra que o valor de  $d$  é inversamente proporcional a  $\sin\theta$ , ou seja, a intercalação de espécies maiores que as originais (aumento de  $d$ ) leva ao aparecimento ou deslocamento de picos de difração para valores menores de  $2\theta$ .

### 7.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro BOMEM Michelson MB100 pelo modo de transmitância utilizando-se pastilhas de brometo de potássio (KBr) previamente aquecido a 100 °C por 24 h. As pastilhas foram preparadas em uma prensa contendo KBr e cerca de 1 % (m/m) das amostras a serem analisadas, sob uma pressão de aproximadamente 8 t. Os espectros foram obtidos acumulando-se 32 varreduras de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.3. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DR-UV/VIS/NIR)

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta/visível/infravermelho próximo com refletância difusa para as amostras no estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR Cary 100 Bio. Para isso, uma pequena quantidade de amostra foi macerada e alocada no porta-amostras de teflon do equipamento e os espectros foram obtidos na região de 800 a 200 nm, com lâmpadas de tungstênio e de deutério. Os espectros foram construídos pela função de Kubelka-Munk para a refletância, a qual é proporcional à absorvância,<sup>225,226</sup> em função do comprimento de onda dos fótons refletidos.

### 7.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV E EDS)

Pingou-se uma dispersão diluída dos materiais em uma fita dupla face condutora de cobre e as amostras foram secas ao ar. Após a aquisição dos espectros de EDS, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por *sputtering* e as micrografias foram obtidas. Para as amostras contendo cobre em sua composição, foi utilizada uma fita de carbono para se comparar os resultados com e sem cobre do porta-amostras.

Quanto à espectroscopia de raios X por dispersão de energia, as emissões respectivas de cada átomo nos espectros obtidos foram indicadas nomeando-as quanto ao elemento que emitiu o fóton de raios X e quanto ao tipo de transição eletrônica responsável pela emissão. Os picos referentes às emissões aparecem nos espectros de EDS em função das respectivas energias desses fótons, que são conhecidas e podem ser interpretadas como as “impressões digitais” do elemento que a emite por se tratar de um fenômeno quântico e característico do determinado elemento.

A intensidade das emissões é variável em função do tipo de átomo e é utilizada apenas para se comparar átomos de mesma espécie. Átomos mais leves como H, He e Li não mostram transições eletrônicas de cerne (*core*) e portanto não são analisados por essa técnica.

### 7.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA (MET E SAED)

As micrografias de MET em campo claro foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200EX-II, com resolução de 0,5 nm, com uma tensão de 120 kV. As amostras foram dispersas em etanol e pingadas sobre o *grid* (porta-amostras) de cobre recoberto com um filme de carbono amorfo e secas em dessecador a 0,5 bar.

Os cálculos das medidas de distâncias nos espectros de difração de elétrons em área selecionada, do espaço recíproco para o real, foram feitos com a metodologia mostrada no **Apêndice I**, no final deste documento, utilizando ouro como padrão para os cálculos dos parâmetros de rede não-basais.

## 7.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A termogravimetria das amostras sólidas foi realizada em um analisador termogravimétrico PerkinElmer TGA 4000, sob ar sintético de  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  entre 30 e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Os gráficos de DTG foram construídos pela derivada da curva termogravimétrica  $m = f(T(t))$  em relação ao tempo.

## 7.7. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

Para a quantificação dos elementos presentes nas amostras por ICP-OES, os sólidos foram dissolvidos em solução aquosa — com água deionizada ultra pura, com resistividade  $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  (tipo I ASTM)<sup>227</sup> — contendo 1,0 % (v/v) de  $\text{HNO}_3$  e analisados em triplicatas em um espectrômetro ICP-OES Thermal Scientific iCAP 6500 com visão axial simultânea. Os dados obtidos foram tratados por meio do *software* ThermoITTEVA Analyst versão 1.2.0.30, tendo os valores médios foram utilizados para se estimar a fórmula dos compostos, normalizando-se os valores à fórmula teórica.

## 7.8. ANÁLISE DE MODOS VIBRACIONAIS POR SIMULAÇÃO A NÍVEL TEÓRICO DE TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A fim de se obter base comparativa em dados teóricos nas discussões deste trabalho, cálculos de química teórica foram realizados por meio do pacote de programas de cálculos *ab initio* e outros métodos modernos<sup>212</sup> de estrutura eletrônica ORCA,<sup>228–230</sup> versão 4.2.1. Os

cálculos foram realizados a nível semi-empírico B3LYP,<sup>231,232</sup> com conjunto de função de bases tripla- $\zeta$  de Karlsruhe<sup>233</sup> def2-TZVP<sup>234</sup>, com a aproximação de tratamento de forças de dispersão D3,<sup>235</sup> além da aproximação semi-empírica de resolução da integral de Coulomb RIJCOSX.<sup>236</sup> Também lançou-se mão da ferramenta disponibilizada pelo ORCA de aproximação das funções de onda em seus grupos de ponto.

O *input* utilizado na maioria dos cálculos numéricos rodados para se obter os valores de energia e de modos vibracionais no ORCA, onde os parâmetros em negrito foram substituídos, sendo **X**, **Y** e **Z** os átomos do sistema, com as suas posições nas coordenadas do tipo xyz, **q** é a carga total do sistema e **2S+1** é a multiplicidade de spins eletrônicos total., foi:

```
! B3LYP D3 def2-TZVP SP NUMFREQ USESYM RIJCOSX def2/J

%output
    print[P_ReducedOrbPopMO_L] 1
    print[p_mos] true
    print[p_basis] 5
end

* xyz q 2S+1
    X      Xx      Xy      Xz
    Y      Yx      Yy      Yz
    Z      Zx      Zy      Zz
    :
    *
```

O valor aproximado dos autovalores ( $E_j$ ) da equação de autovalor de Schrödinger (E.7.2), e os orbitais se referem às autofunções  $|\psi_j\rangle$  calculadas pelo método de energia em ponto único (*single point*, SP) foram utilizados para serem comparados com as medidas deste trabalho.

$$\hat{H}|\psi_j\rangle = E_j|\psi_j\rangle \quad \text{E.7.2}$$

Para a criação das figuras presentes nesse trabalho, como as representações esquemáticas tridimensionais e orbitais atômicos e moleculares, foram utilizados os softwares de visualização tridimensional de modelos estruturais, renderização de dados volumétricos

(voxels), interpretação de dados de função de onda e morfologia de espécies químicas Avogadro<sup>237</sup> versão 1.2.0, GMolden<sup>238</sup> e VESTA<sup>239</sup> versão 3.4.6.

## 7.9. DESCARTE E TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Todos os descartes dos processos de síntese foram alocados em recipientes apropriados para posterior destinação. Descartes de soluções aquosas com íons metálicos dissolvidos foram tratadas com adição de base para a precipitação dos respectivos hidróxidos e centrifugados para a separação dos sólidos, a fim de se reduzir o volume de descarte.

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO: SÍNTESES DA GORDAÍTA E SEUS ANÁLOGOS

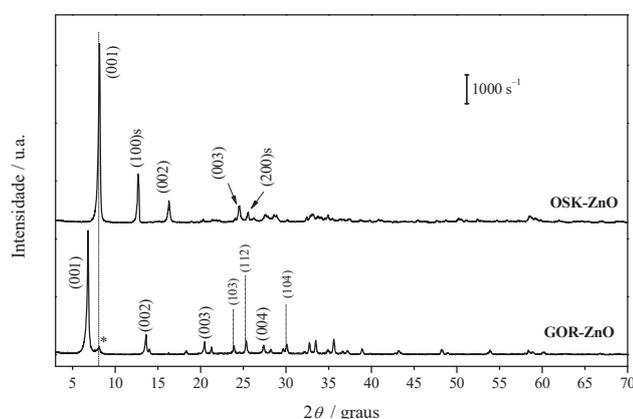
### 8.1. SÍNTESE CLÁSSICA DA GORDAÍTA E OSAKAÍTA

O método de síntese dos hidroxissulfatos de zinco mais reportado (tanto da gordaíta quanto da osakaíta) é o utilizado no trabalho de Stanimirova,<sup>4</sup> que envolve a reação de hidratação do óxido de zinco na presença de  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{NaCl}$  por 120 h à temperatura ambiente.

Durante o estudo, a gordaíta foi sintetizada diferentes vezes com sucesso, o que mostra que o método é de fato reprodutível. A síntese, contudo, leva à formação de uma impureza cristalina, que foi identificada como osakaíta, a fase penta-hidratada do hidroxissulfato de zinco.<sup>25,158</sup>

A **Figura 30** mostra os difratogramas de raios X da amostra de gordaíta sintetizada pelo método de hidrólise de  $\text{ZnO}$ , e compara com o resultado da síntese da própria osakaíta.

**Figura 30.** Difratogramas de raios X dos sólidos gordaíta e osakaíta sintetizados pelo método de síntese por hidrólise de  $\text{ZnO}$  em presença dos ligantes.



Nos difratogramas da **Figura 30** é possível ver que os produtos formados são de fato materiais lamelares, como visto pelos picos de difração intensos em valores baixos de  $2\theta$  referentes aos planos (00 $l$ ), como já explicado na §7.1. A amostra de gordaíta sintetizada apresenta uma distância basal  $d_{003} = 13,0 \text{ \AA}$ , o que condiz com o já reportado para gordaítas naturais e sintéticas.<sup>3-5,23,25,183</sup> Além desses picos, ainda neste difratograma é possível se notar um pico de difração de baixa intensidade próximo a  $2\theta = 10^\circ$ , que é indexado ao plano (001) da osakaíta<sup>23</sup> — hidroxissulfato de zinco penta-hidratado — que não tem capacidade de troca catiônica, com distância basal menor  $d_{003} = 10,9 \text{ \AA}$  devido à ausência de espécies  $[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+$  intercaladas. Esse pico de difração pode ser comparado com o difratograma da amostra pura de

osakaíta sintetizada. Essa impureza de osakaíta na amostra de gordaíta é frequentemente observada em sínteses envolvendo esse método e se apresenta como um subproduto. Ainda no difratograma da osakaíta sintetizada, estão indicados os picos (*hkl*)s referentes aos parâmetros da superestrutura formada na rede cristalina da osakaíta, como visto na §3.1.

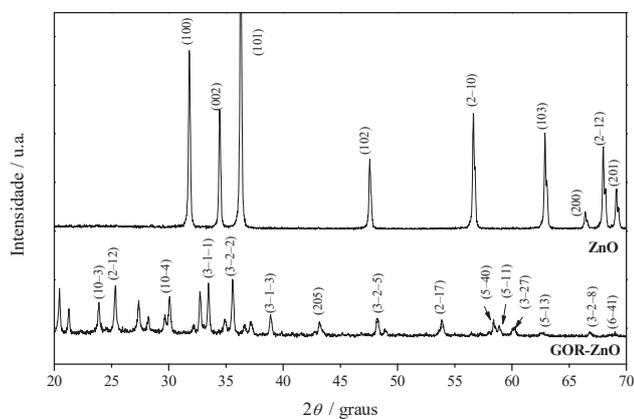
Após lavagens frequentemente observa-se que este pico referente à osakaíta aumenta de intensidade. Isso pode estar relacionado com a exclusão do cátion  $\text{Na}^+$  interlamelar, concomitante com a saída de  $\text{Cl}^-$ , levando à formação da osakaíta ( $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Isso mostra que o processo de purificação da gordaíta sintetizada leva à obtenção de uma fase impura. O método de síntese da gordaíta utilizado, com a hidrólise de  $\text{ZnO}$ , contudo, tem como possíveis subprodutos os sais de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que são solúveis em meio aquoso e portanto não necessitando de várias lavagens para purificação para sua remoção do sistema. A síntese de análogos da gordaíta com espécies menos solúveis, contudo, podem levar a uma insuficiência na purificação do produto, visto que pouca lavagem não os removerá e promoverá a conversão da gordaíta nos análogos não trocadores catiônicos. Esse estudo é melhor detalhado na §8.2.

Além dos subprodutos citados, pode-se esperar que a presença do  $\text{ZnO}$ , reagente sólido adicionado, seja mantida. Para se avaliar a presença de cristais de  $\text{ZnO}$  no sólido resultante, comparou-se também os difratogramas de raios X da gordaíta sintetizada com o do  $\text{ZnO}$  utilizado como reagente.<sup>240</sup> Os difratogramas (**Figura 31**) não mostram picos de difração em ângulos e intensidades semelhantes, o que sugere que todo o  $\text{ZnO}$  foi consumido na síntese, além disso, os picos nessa região de  $2\theta$  puderam ser indexados,<sup>183</sup> o que sugere, novamente o sucesso da síntese — ainda considerando a presença de impurezas de osakaíta na gordaíta sintetizada, cujos picos não se encontram intensos nessa região do difratograma.

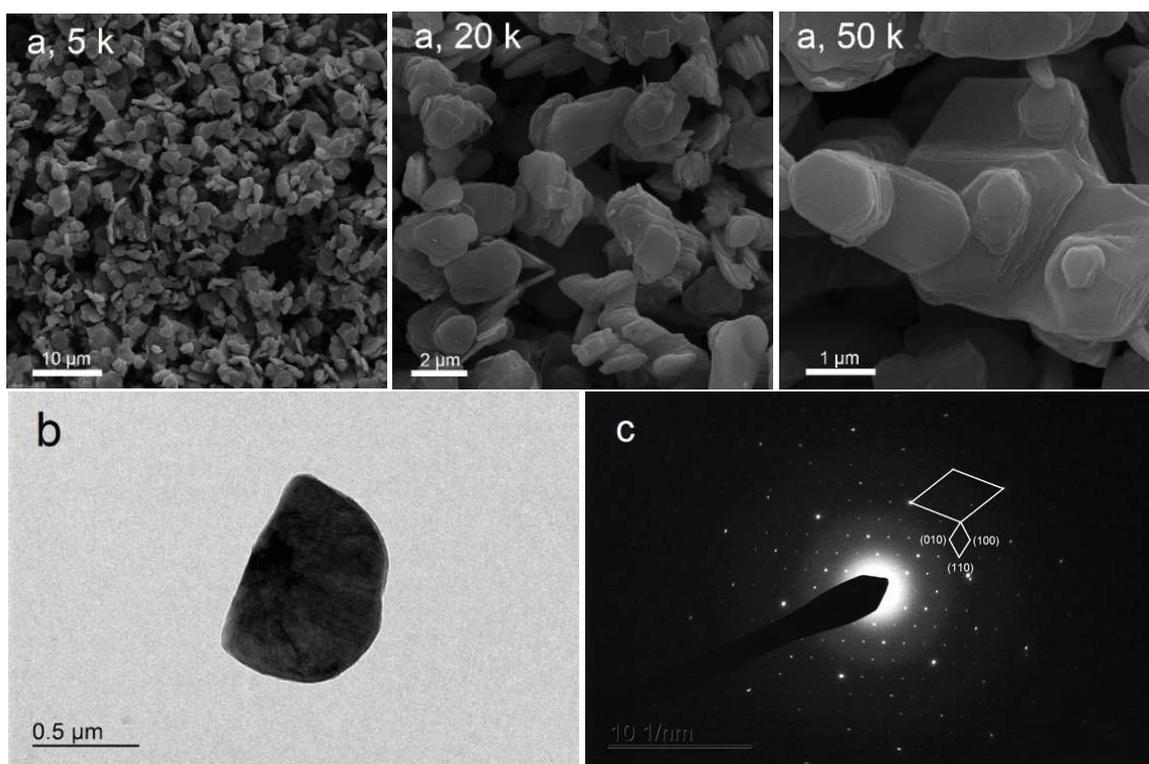
Além disso, analisando-se os produtos acompanhando as sínteses a cada 24 h, é possível se notar que a partir do 3º dia de reação se vê diferenças mínimas entre o produto da alíquota e o produto final (do 5º dia), sugerindo que o tempo de reação possa ser menor. Uma análise de alíquota dessa reação ao longo do tempo pode ser interessante para avaliar melhor o tempo de reação ideal.

A **Figura 32** dispõe as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das partículas do sólido produzido na síntese da gordaíta.

**Figura 31.** Difratomogramas de comparação, focando em maiores ângulos, entre o sólido resultante da síntese da gordaíta e o ZnO reagente.



**Figura 32.** Micrografias obtidas por MEV em diferentes magnificações de objetiva (a); MET (b) e espectro de SAED (c) das partículas de **GOR-ZnO** sintetizadas pelo método da hidrólise do ZnO.



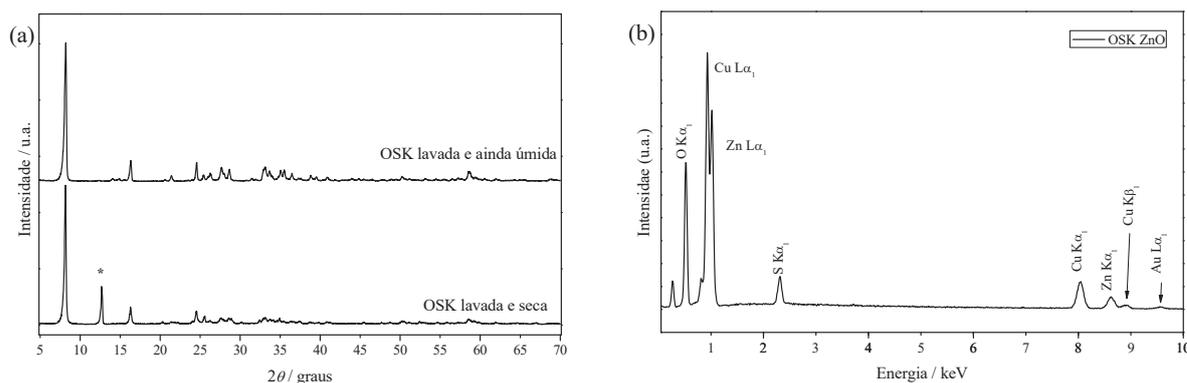
As imagens mostram que as partículas resultantes apresentam uma morfologia hexagonal, com aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro, embora muitos cristais se mostrem avariados — irregulares ou arredondados —, provavelmente por conta do regime de agitação no qual foram submetidos enquanto sintetizados, o que pode comprometer a sua cristalinidade — tanto no processo de nucleação, na formação do cristal *per se*, quanto no seu processo de crescimento.<sup>241</sup>

Pode-se observar na imagem de MET e no espectro de SAED (**Figura 32**) que, embora a partícula mostre morfologia arredondada, como visto nas imagens de MEV, seu espectro de SAED mostra que se trata de um monocristal, que mostra um padrão de difração característico de uma projeção de uma rede cristalina hexagonal. Os parâmetros de rede calculados para a superestrutura (indicada pelo hexágono menor na projeção no espaço recíproco do SAED) mostram  $a = b = (8,26 \pm 0,05) \text{ \AA}$ , coincidentes com os valores reportados na literatura para a gordaíta de sódio.<sup>183</sup> O valor de  $(3,15 \pm 0,01) \text{ \AA}$  foi obtido para a distância entre os metais (hexágono maior mostrado na **Figura 32c**). Esse valor também está de acordo com já reportado para o  $\text{Zn(OH)}_2$ .<sup>177</sup> A relação obtida entre os parâmetros de rede da superestrutura (que é a célula unitária do cristal) e da disposição dos metais na lamela também foi obtido, sendo um fator de  $\sqrt{7}$  na gordaíta — já explicado na §3.1.<sup>183</sup>

No difratograma de raios X da osakaíta na **Figura 30** é possível observar um pico de difração que não pertence à família  $(00l)$  — visto que o ângulo  $2\theta$  no qual aparece não é múltiplo de  $8,14^\circ$ . Descobriu-se que esse pico (em  $2\theta = 12,69^\circ$ , marcado com asterisco, e  $d = 6,98 \text{ \AA}$ ) aparece apenas na amostra seca, e desaparece na amostra úmida, o que pode ser visto no difratograma da OSK ainda úmida na **Figura 33a**, na qual se percebe ainda leve assimetria no pico basal, o que se refere a uma estrutura turbostrática, refletindo a cristalinidade inferior do material úmido comparado ao seco. A desordem do alinhamento nas estruturas lamelares, característica de uma estrutura tridimensional turbostrática, leva à impossibilidade de detecção da superestrutura cristalina por PXRD.

Na **Figura 33b**, é possível notar a semelhança do espectro de EDS da osakaíta e da gordaíta, exceto pelo pico referente ao átomo de Cl, que se mostra ausente no espectro da osakaíta. O pico característico do Na também se encontra ausente, mas ocorre em regiões de baixa energia, onde há sobreposição de outros picos.

**Figura 33.** Comparação dos difratogramas da osakaíta em amostras secas ou ainda úmidas (**a**), e espectro de EDS das amostras secas (**b**).



Nesses difratogramas de raios X não se vê maiores diferenças entre as amostras úmidas ou secas, além deste pico que, *a priori*, se refira a uma fase cristalina de menor distância basal. Embora seja esperado, quando se trata de materiais lamelares, que nessa região dos difratogramas de raios X se encontre os picos referentes aos espaçamentos e parâmetros de rede  $c$ , basais — visto que essas distâncias são as de maior dimensão nesses materiais, e portanto seus picos de difração se encontram em regiões de menor  $2\theta$ , —, o pico marcado com asterisco na **Figura 33** pode ser atribuído ao parâmetro de rede  $a$  da célula unitária da osakaíta, que se trata da superestrutura formada na lamela, marcada pela distância entre os ligantes sulfato na estrutura cristalina de hidroxissulfatos de zinco (**Figura 12**). Na literatura, esse pico mostra intensidade muito baixa,<sup>192</sup> além de não aparecer em amostras de **OSK-ZnO** ainda úmidas. Sugere-se que seu aparecimento apenas ocorra em sistemas muito organizados, e que as moléculas de água de umidade atrapalhem a organização dos cristais ou impeça a detecção dos planos (100) do cristal pela técnica de análise, talvez por orientá-los preferencialmente em outras direções.

A análise de composição química por ICP-OES (**Tabela 8**) mostrou que tanto o **GOR-ZnO** quanto o **OSK-ZnO** mostram composições relativamente puras, que apresentaram razões molares próximas das fórmulas esperadas dos materiais:



**Tabela 8.** Análise de composição química por ICP-OES pela razão molar dos componentes em relação à quantidade de Zn medida das amostras de gordaíta e osakaíta sintetizadas pelo método clássico com hidrólise de ZnO. \*A quantidade de Zn foi normalizada à razão de 4,000.

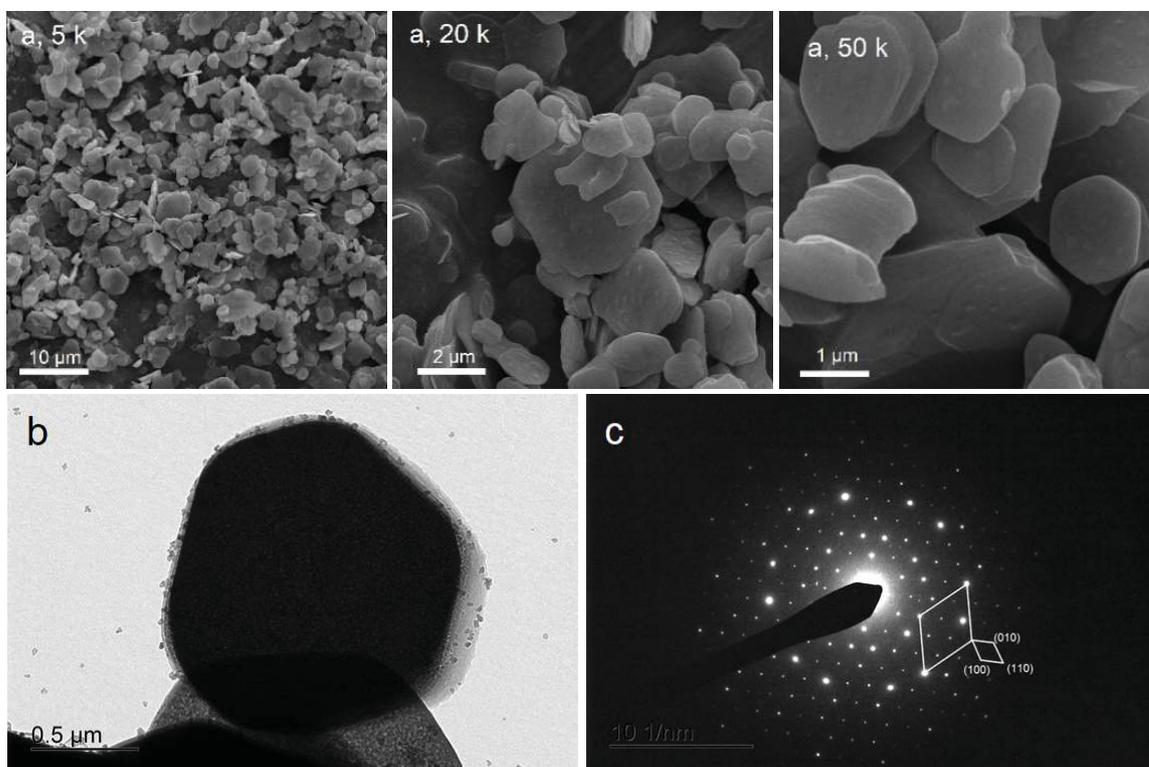
Espécie química	Gordaíta		Osakaíta	
	<b>GOR-ZnO</b>	Teórico	<b>OSK-ZnO</b>	Teórico
Na	0,858	1,000	—	—
S	1,011	1,000	1,051	1,000
Zn	4,000*	4,000	4,000*	4,000

Percebe-se na composição da **GOR-ZnO** um desvio do valor teórico esperado. Isso provavelmente se deve à contaminação de osakaíta na amostra, já evidenciada pelos difratogramas de raios X para a amostra, resultando em uma razão molar para o sódio inferior à esperada, visto que a osakaíta não tem capacidade de intercalar espécies catiônicas. Ainda

levando-se em consideração a fácil contaminação de sódio em análises químicas,<sup>242</sup> sugere-se que se todo sódio medido se referir à gordaíta, em razão estequiométrica de 1:1, há no produto da síntese de gordaíta pelo método clássico a formação de 14,2 % de osakaíta como contaminante; número que tende a crescer em função do processamento de lavagem do produto de síntese.

Ainda na análise de composição química, o espectro de EDS da **OSK-ZnO** sintetizada (**Figura 33b**) se diferencia do espectro da **GOR-ZnO** (**Figura 36**) pela ausência do sinal de EDS característico do átomo de cloro, em 2,6 keV. Os sinais característicos de cobre aparecem devido ao porta-amostras de cobre metálico. Analisando-se a morfologia dos materiais obtidos pela síntese clássica pode-se notar, nas micrografias de varredura da **Figura 34**, que elas se mostram como aglomerados de partículas de aproximadamente 5 µm de diâmetro, com hábito lamelar, que pode ser visto pela sua tendência ao empilhamento. As imagens de varredura e de transmissão mostram que algumas partículas sugerem formatos hexagonais, esperados para o material.

**Figura 34.** Micrografias obtidas por MEV (a), por MET (b) e espectro de SAED das partículas de osakaíta sintetizadas pelo método com ZnO.

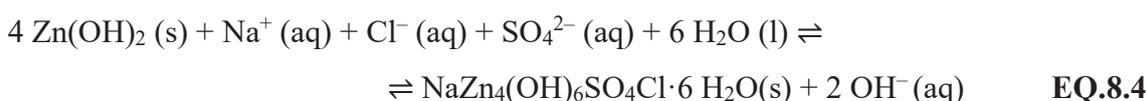
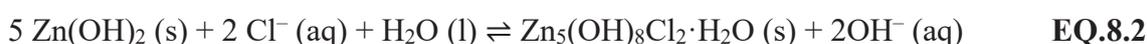


O espectro de difração de elétrons (**Figura 34c**) mostrou que o material lamelar formado apresenta alta cristalinidade e parâmetros de rede  $a = b = (8,20 \pm 0,03) \text{ \AA}$ , o que vai ao encontro

dos valores já reportados pela literatura para o hidroxissulfato de zinco, de aproximadamente 8,30 Å, variando-se entre as fases tanto de **osakaíta** (triclínica,  $P\bar{1}$ ), namuwita (trigonal,  $P3$ ) e sintética (triclínica,  $P\bar{1}$ ), como neste trabalho.<sup>146,192,243</sup> Ou seja, esse tipo de análise não é interessante para a diferenciação das fases de hidroxissulfato de zinco, visto que ela caracteriza estrutura cristalina da lamela — perpendicular a  $[00l]$  — e que, nessas espécies, é idêntica, variando-se apenas o grau de hidratação *i.e.* o número de moléculas de água intercaladas, que os faz variar apenas as distâncias basais dos materiais.

A imagem de MET (**Figura 34b**) mostra também que há pequenas partículas espalhadas pelas partículas maiores, o que sugere que se trata de fragmentos dos cristais que surgiram pelo processo de quebra das bordas, pela ação mecânica do agitador magnético.

Com base no já reportado mecanismo eletroquímico de formação da gordaíta,<sup>12</sup> sugere-se que essa síntese ocorra por meio da hidrólise do ZnO em meio aquoso (**EQ.8.1**) levando à formação de Zn(OH)<sub>2</sub> lamelar (com estrutura da brucita) em um equilíbrio químico com baixa constante  $K$ , visto a dificuldade de se obter o sólido de hidróxido de zinco, e, a partir da formação deste, segue-se o equilíbrio químico de troca entre os ligantes OH<sup>-</sup> e as espécies H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, formando então os HSLs com suas estruturas decoradas, com o aparecimento dos sítios de zinco em geometria tetraédrica. As equações químicas que descrevem os equilíbrios entre os íons presentes e o hidróxido de zinco lamelar estão descritas pelas **EQ.8.2** (simonkolleíta, hidroxicloreto de zinco), **EQ.8.3** (hidroxissulfato de zinco) e **EQ.8.4** (gordaíta, o hidroxicloreto sulfato de zinco). Dependendo da fase cristalina formada, o grau de hidratação do hidroxissulfato de zinco pode ser  $n = 2,^5 3,^{244} 4,^{192}$  ou  $5.^{146}$

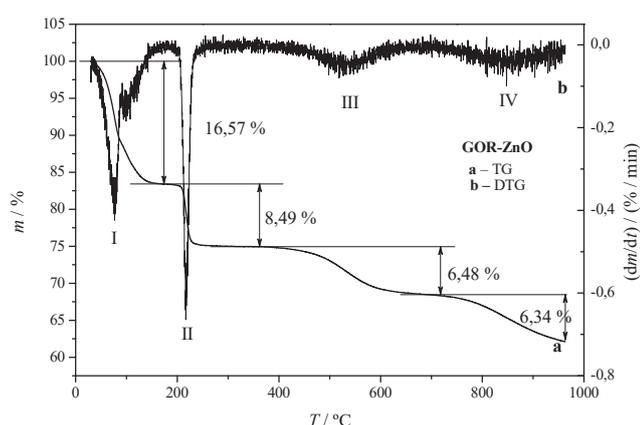


A fim de se obter análogos da gordaíta e da osakaíta com outros metais divalentes, foram realizadas as mesmas reações mas trocando-se o Zn<sup>2+</sup> por Mg<sup>2+</sup> (com NaCl, MgSO<sub>4</sub> e MgO) e

$\text{Ni}^{2+}$  (com  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiSO}_4$  e  $\text{NiO}$ ). Contudo, essas reações não resultaram na formação de materiais lamelares. As sínteses envolvendo  $\text{Mg}^{2+}$  mostraram difratogramas de raios X com picos de baixa intensidade, embora semelhantes aos padrões de difração da brucita. Já o produto da síntese com  $\text{Ni}^{2+}$  mostrou somente sinais de difração diferentes do  $\text{NiO}$ , o que significa que este nem chegou a reagir. Isso pode ter a ver com a estabilidade dos reagentes e de suas estruturas cristalinas. O  $\text{ZnO}$  apresenta estrutura cristalina hexagonal, de wurtzita,<sup>245</sup> enquanto o  $\text{NiO}$  tem estrutura cristalina cúbica.<sup>246,247</sup> Tais resultados podem estar relacionados com as diferentes facetas desses cristais sejam expostas, o que reflete diretamente na sua reatividade.<sup>248–250</sup> O estudo das energias dos planos cristalográficos e das superfícies dos cristais é importante e pode explicar a conhecida dureza do diamante, pela dificuldade de se fraturar seus planos cristalinos. Inclusive, pode explicar qual grupo de planos é mais ou menos passível de clivagem.<sup>53</sup> Esse método não pôde ser seguido com outros metais divalentes como o cálcio, o manganês e o cobalto, dada a insolubilidade do  $\text{CaSO}_4$  e a instabilidade e/ou alto custo dos óxidos divalentes de Mn e Co.

O perfil de decomposição térmica da **GOR-ZnO** (**Figura 35**) mostra uma curva conhecida para o comportamento térmico da gordaíta, com 4 eventos térmicos de perda de massa, como mostrado pelos picos da DTG.<sup>26</sup>

**Figura 35.** Medidas de TGA/DTG da amostra de **GOR-ZnO**.



Devido à presença de água de umidade e a incerteza sobre o exato número de moléculas de água de hidratação intercaladas, deve-se tomar os valores dados pela curva termogravimétrica e normalizá-los à fórmula teórica da gordaíta anidra:  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}$ , que teoricamente se referiria à massa ao final do primeiro evento térmico. A **Tabela 9** mostra esses valores corrigidos e correlaciona aos respectivos eventos térmicos. Analisando-se o valor

de  $\Delta m_{\text{norm.}}$  para o evento térmico I, de desidratação, comparando-se a massa de 100 % do material úmido com 100 % da massa do material de fórmula anidra, encontra-se que a amostra contém 3,61 % menos água do que seria esperado para a gordaíta, cujas moléculas de água intercaladas reflete em 17,26 % de sua massa. Esse pequeno desvio pode estar relacionado com a contaminação de osakaíta, que é por si mesma menos hidratada que a gordaíta, e portanto a fração de osakaíta na amostra de **GOR-ZnO** não contribui tanto para a liberação de água que uma amostra pura o faria. Os valores de perda de massa encontrados para os eventos térmicos na degradação dessa amostra se mostram semelhantes aos já reportados na literatura.<sup>25</sup>

**Tabela 9.** Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da GOR-ZnO à fórmula anidra gordaíta. \* A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.

Evento térmico	$m_{\text{exp}} / \%$	$m_{\text{norm.}} / \%$	$\Delta m_{\text{norm.}} / \%$
I	83,34	100,0	16,66*
II	74,94	89,93	10,08
III	68,46	82,14	7,78
IV	62,12	74,54	7,61

O evento térmico I, que ocorrem na região entre 30 e 190 °C, se refere à perda de água de umidade — adsorvida nos cristais — e ao início das reações de desidratação, com a perda das moléculas de água intercaladas. Essas reações de desidratação ocorrem nessa região de forma discreta, com a exclusão de uma molécula por vez, conforme já reportado por Stanimirova, com o auxílio de um espectrômetro de massas acoplado ao equipamento de análise térmica para a detecção e identificação das espécies voláteis formadas nos eventos térmicos ao longo do processo de decomposição térmica.<sup>24–26</sup> Essas reações de desidratação levam à formação de materiais lamelares de menor espaçamento basal, com metafases com menos moléculas de água intercaladas que as fases estáveis encontradas na natureza.<sup>25</sup> A equação química **EQ.8.5** ilustra o fenômeno.



O evento número II, cuja alta intensidade do pico de DTG se refere a uma reação de alta velocidade em um curto intervalo de aumento de temperatura — vale lembrar que a temperatura da análise aqui é uma função do tempo,  $T = f(t)$  —, se trata das reações de desidroxilação e destruição da estrutura lamelar do hidroxissal, liberando como produtos água em estado gasoso, e formação de ZnO, de sais e oxossais de sulfato e cloreto de zinco e sódio, como o  $\text{ZnCl}_2$ , o

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$  e o  $\text{ZnO}(\text{SO}_4)_2$ , e misturas de hidróxidos que não são decompostos nessas temperaturas como o  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ , o  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ .

O terceiro evento térmico, que ocorre na faixa de temperatura entre 360 e 720 °C, é atribuído às reações de perda do ligante clorido na forma de HCl e de  $\text{Cl}_2$ .<sup>24,26</sup> Nessas temperaturas os hidróxidos mais resistentes se decompõe liberando água e resultando em um sólido feito de mistura de óxidos e sulfatos de zinco e sódio.<sup>25</sup>

O evento final, próximo de 800 °C, se refere à decomposição das espécies de sulfato, resultando na liberação dos gases  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ . Como produto final da decomposição tem-se principalmente os óxidos e oxossulfatos cristalinos de zinco e sódio.<sup>25</sup>

### 8.1.1. Síntese da gordaíta variando-se as fontes de íons

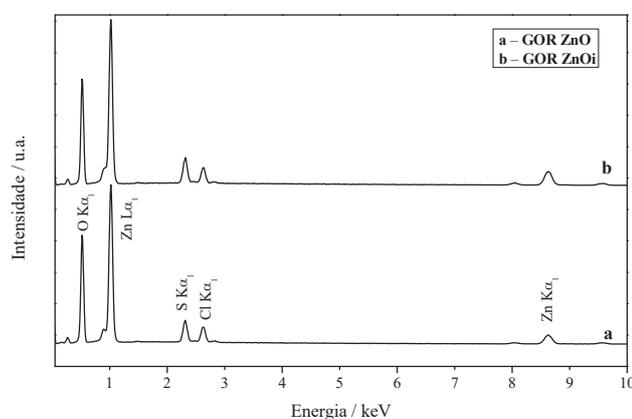
Quanto à síntese seguindo a metodologia da hidrólise de ZnO, mas trocando-se os reagentes por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{ZnCl}_2$ , na aqui chamada “síntese clássica inversa”, **ZnOi**, como esperado, a troca dos reagentes não muda a composição do material final, como pode ser visto quando se compara os espectros de EDS do sólido formado pelo método clássico (**GOR-ZnO**) e o sólido da síntese inversa (**GOR-ZnOi**) (**Figura 36**). Isso sugere que as razões entre as quantidades de ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Zn}^{2+}$  não influenciam a síntese da gordaíta. Realizar esse estudo se mostra importante visto que a concentração de  $\text{Na}^+$  é 3 vezes maior que a de  $\text{Zn}^{2+}$  na síntese clássica (0,045 mol NaCl e 0,015 mol  $\text{ZnSO}_4$ ), o que significa que, mantendo-se a razão dos cátions  $\text{Na}/\text{Zn} = 3$ , como descrito na metodologia clássica de síntese, ao se modificar o sal fonte desses íons de cloreto para sulfato de sódio e de sulfato para cloreto de zinco, as quantidades dos ânions no meio de reação são modificadas. Isso resulta, naturalmente, na formação de um meio de reação de composição diferente que a produzida no método clássico de síntese da gordaíta. Comparando-se as quantidades de substância resultantes dos dois métodos, vê-se, na **Tabela 10**, que há excesso de sulfato, e falta de cloreto, quando comparados ao método clássico.

**Tabela 10.** Comparação das quantidades de substância no meio de reação em função das fontes de íons utilizadas nos métodos com hidrólise de **ZnO** e no método **ZnOi**, mantendo-se a razão da concentração de cátions do método clássico. Valores medidos em unidades de quantidade de substância, mol.

	<b>ZnO</b>	<b>ZnOi</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	0,045	0,045
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	0,015	0,015
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,045	<b>0,030</b>
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,015	<b>0,022</b>

Nos espectros de EDS da **Figura 36** pode-se notar que as intensidades dos picos referentes às emissões dos elementos presentes nas amostras, tanto da gordaíta sintetizada pelo método clássico quanto pelo método com fontes trocadas é semelhante, o que reflete nas proporções desses elementos no material. Ambas as amostras mostram emissões referentes aos elementos esperados da fórmula química da gordaíta  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}$ . O pico característico do Na se encontra sobreposto na região de baixa energia.

**Figura 36.** Espectros de EDS dos produtos de síntese da **GOR-ZnO** e da **GOR-ZnOi**, com troca de fontes de íons.



Portanto, mesmo com concentrações diferentes dos ânions adicionados, a síntese da gordaíta ocorre como esperado, sendo possível a sua obtenção com diferentes fontes de íons.

### 8.1.2. Síntese da gordaíta variando-se a concentração de cloreto

Para se entender a dependência do crescimento dos cristais de gordaíta em função da composição do meio, foram realizadas diferentes sínteses da gordaíta pela metodologia clássica (com ZnO e  $\text{ZnSO}_4$ ), todavia com concentrações variadas de NaCl. A **Tabela 11** dispõe as quantidades de cada reagente utilizadas para as sínteses. A **Reação d** (marcada com dois asteriscos) contém as concentrações descritas no método clássico da gordaíta, descrito na seção anterior.<sup>4,5,25,158</sup> Na **Tabela 11** também se encontra uma coluna que relaciona a razão de cloreto adicionado e a quantidade de substância referente às moléculas de água que estariam ligadas aos sítios tetraédricos da gordaíta sintetizada se estivesse livre de cloreto (informação que será utilizada posteriormente). Para se calcular os dados dessa coluna, considerou-se que todos os átomos de zinco adicionados são convertidos nos íons  $\text{Zn}^{2+}$  do domínio intralamelar, e que  $\frac{1}{4}$

desses íons adotam a geometria tetraédrica  $^{\text{tet}}\text{Zn}^{2+}$ , que se coordenam com os ligantes clorido (gordaíta) ou água (osakaíta).

**Tabela 11.** Relações das quantidades de substância dos reagentes adicionados em cada reação de síntese da gordaíta pelo método clássico (de hidrólise de ZnO).

Reação	$n(\text{NaCl}) / \text{mol}$	$n(\text{ZnSO}_4) / \text{mol}$	$n(\text{ZnO}) / \text{mol}$	$\text{Cl}^- / \text{OH}_2$ , ligada tet
<b>a</b>	0,001			0,1
<b>b</b>	0,015			2,19
<b>c</b>	0,030	0,015	0,0123	4,40
<b>d</b> **	0,045			6,59
<b>e</b>	0,100			14,65

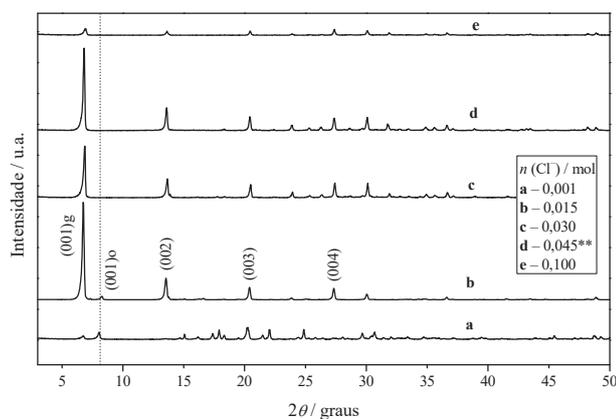
De caráter exploratório, as quantidades de  $\text{Cl}^-$  adicionadas foram escolhidas para se estudar a facilidade com a qual a gordaíta pode se formar quando em competição com os outros hidroxissulfatos de zinco, com o cloreto como reagente limitante.

Os difratogramas de raios X normalizados da **Figura 37** mostram que mesmo as sínteses com quantidades baixas de NaCl adicionadas levaram à formação da gordaíta, com seu pico basal característico, marcado com (001)g, em  $2\theta$ , referente à sua distância basal de 13,0 Å, o que reflete a sua espontaneidade de formação em presença de cloreto, o que pode ser relacionado a uma entalpia de rede bastante exotérmica. Mesmo assim, na amostra de menor concentração de  $\text{Cl}^-$ , na **Reação a**, embora a gordaíta tenha se formado, houve uma formação majoritária de osakaíta, com seu pico basal, marcado com (001)o, mais intenso que o (001)g da gordaíta, com a conhecida distância basal de osakaíta, de 10,9 Å. Além disso, nesse difratograma da **Reação a** se percebem vários picos de difração na região  $2\theta$  entre 15 e 35 °, o que pode significar a presença de reagentes mesmo após a reação. As intensidades dos picos de difração da osakaíta e da gordaíta podem ser comparadas por conta da semelhança entre as suas composições químicas, e, com isso, as suas propriedades físico-químicas como fator de espalhamento de luz, o fator de estrutura, e a função da densidade eletrônica também são parecidos, o que faz com que as intensidades dos seus picos de difração sejam compatíveis e comparáveis.

Com o aumento da concentração de cloreto no meio de reação, percebe-se a formação de fases bastante cristalinas e organizadas, que mostram os picos basais de até a quarta ordem (004) (**Reações b, c e d**). Concentrações muito altas de cloreto, contudo acabam levando à formação de fases de gordaíta com picos basais pouco intensos (**Reação e**) e mais alargados, o que significa uma diminuição da qualidade dos cristais formados, embora mesmo com o

excesso de cloreto não é vista a formação de simonkolléita — o hidroxicloreto de zinco. Pode-se concluir, com isso, que o ânion sulfato se liga fortemente à lamela (nos sítios octaédricos) formando hidroxissulfato mesmo quando há grande excesso de cloreto. O método de síntese mais utilizado apresenta o triplo de cloreto em relação à concentração de sulfato mas apresenta boa cristalinidade ainda assim (proporções da **Reação d**).

**Figura 37.** Difratogramas de raios X dos produtos das sínteses da gordaíta em função crescente da concentração de  $\text{Cl}^-$ , como mostrado na Tabela 11. \*\* refere-se à concentração descrita no método clássico da síntese da gordaíta.



## 8.2. INTERCONVERSÃO DOS HIDROXISSULFATOS

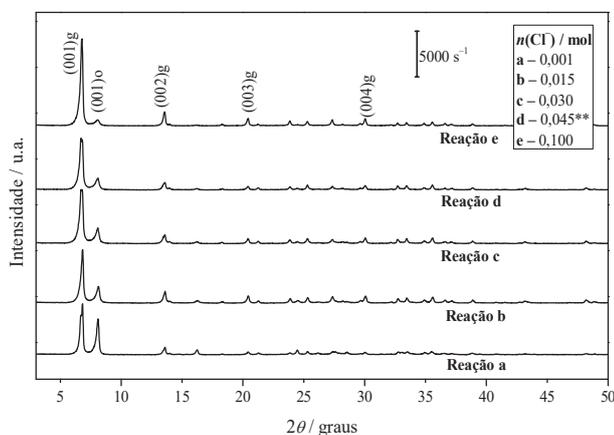
### 8.2.1. Efeito do processo de lavagem da gordaíta: GOR→OSK

Uma comparação do efeito da lavagem desses mesmos materiais foi realizada. A **Figura 38** evidencia que após 10 lavagens dos sólidos com água destilada observou-se o aumento do pico basal da osakaíta, marcado com (001)o, comparando-se com os difratogramas da **Figura 37**, fenômeno que é acentuado nos sólidos de reações com menor concentração de cloreto no meio de reação.

É provável que a lavagem do mineral leve à diminuição do teor do cátion sódio intercalado devido à sua grande solubilidade e energia de hidratação.<sup>251–256</sup> Para se atingir a neutralidade elétrica das lamelas devido à saída dos cátions  $\text{Na}^+$ , há então a saída do ânion cloreto ancorado na posição apical do sítio  $^{\text{tet}}\text{Zn}^{2+}$ , sendo ele então substituído por uma molécula de água, levando à formação da lamela de hidroxissulfato de zinco, provavelmente por meio de um ataque nucleofílico do ligante água ao orbital antiligante da ligação química entre o zinco(II) e o clorido (**Figura 39**).<sup>199</sup> Essa reação está intimamente relacionada com os diagramas de

orbitais moleculares envolvendo ambientes de coordenação tetraédricos discutidos em §4. Devido à dureza do ânion  $\text{HO}^-$ , espera-se que as ligações que compõem as lamelas dos HSLs tenha alto caráter iônico, visto o baixo efeito nefelauxético envolvendo os orbitais dos ligantes hidróxido e zinco. Portanto, a dupla carga positiva do íon zinco(II) não é difundida ao longo do ambiente de coordenação, permanecendo concentrada no íon, que resulta em sua alta dureza absoluta,  $\eta$ , o que favorece sua afinidade ao ligante água em detrimento do ligante clorido, que é mais macio e polarizável — menos afim ao zinco(II).

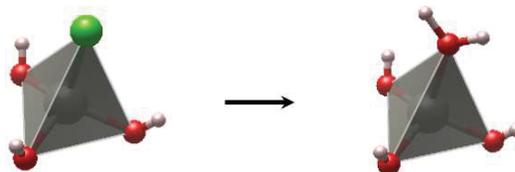
**Figura 38.** Difratogramas de raios X dos produtos das sínteses com concentração de íons cloreto variada após várias lavagens. \*\* refere-se à concentração descrita no método clássico da síntese da gordáita.



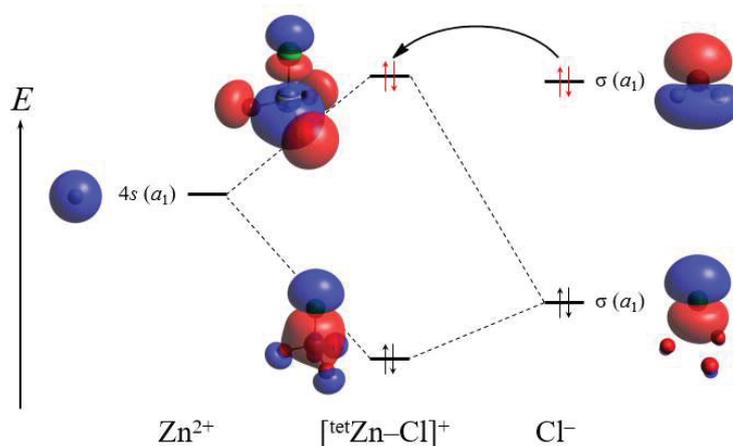
Não se espera a formação de uma geometria com número de coordenação 5, o que seria resultado do ataque do ligante água no sítio tetraédrico em um mecanismo associativo; assim como não se espera que a ligação  $\text{Zn}-\text{Cl}$  se desfça espontaneamente, como aconteceria em um mecanismo dissociativo. Pode-se sugerir portanto que a reação de substituição siga um mecanismo de troca, na qual não há formação de espécies intermediárias; mas um estado de transição, no qual a ligação do clorido se desfaz ao mesmo tempo que a ligação do água se forma. Considerando que a ligação do zinco(II) com o grupo de saída é mais fraca que a ligação com o grupo de entrada, propõe-se como mecanismo mais provável o mecanismo de troca ativada dissociativamente ( $\text{I}_d$ ).<sup>199,257</sup> Nesse mecanismo, propõe-se que o ataque nucleofílico do par eletrônico do orbital HOMO, de simetria  $\sigma(a_1)$ , do ligante água popule o orbital de caráter  $\sigma$  antiligante, LUMO,  $\sigma^*(2a_1)$ , da ligação  $\text{Zn}-\text{Cl}$ , que por definição tem caráter de maior desestabilização que o orbital ligante  $1a_1$  tem de estabilizar, quebrando a ligação química. A **Figura 40** demonstra esquematicamente esse mecanismo com um caráter qualitativo, e um

estudo das energias pode dar informações estritamente mais relevantes. Ainda assim, há muitas outras variáveis que regem essa transformação.

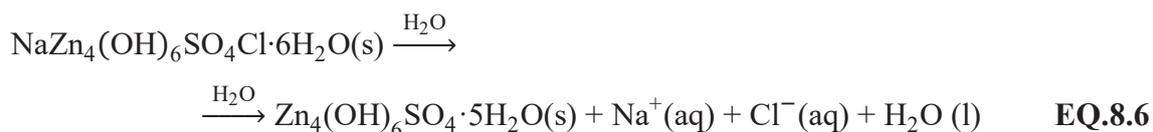
**Figura 39.** Representação esquemática dos sítios tetraédricos de zinco das lamelas de gordaíta, com a ligação Zn–Cl e osakaíta, com a ligação Zn–OH<sub>2</sub> na reação de interconversão gordaíta→osakaíta.



**Figura 40.** Diagrama de orbitais moleculares da ligação Zn–Cl e ataque nucleofílico do HOMO do ligante água no LUMO do [tetZn–Cl]<sup>+</sup>.



É importante ressaltar que a conversão da gordaíta em osakaíta (EQ.8.6.) também depende da saída de uma molécula de água intercalada, visto que a gordaíta é hexa-hidratada, enquanto a osakaíta é penta-hidratada. Reações de interconversão da gordaíta a outras fases de hidroxissulfato de zinco necessitariam da exclusão de mais moléculas de água do espaço interlamelar. A reação desse fenômeno pode ser descrita pela equação química

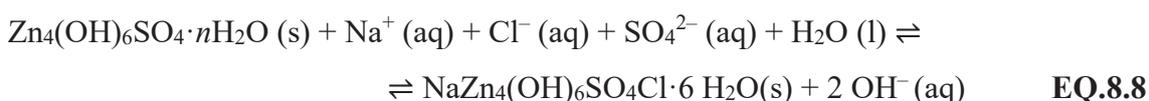
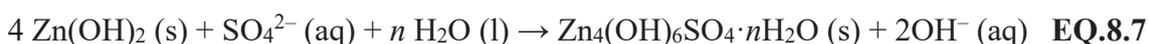


Comparando-se, ainda, a **Figura 38** e a **Figura 37**, é possível notar que quanto maior a concentração de Cl<sup>-</sup> em solução, menor é o pico atribuído à osakaíta, sugerindo que este ânion evite a reação gordaíta → osakaíta que ocorre pela remoção de Cl<sup>-</sup> pela água de lavagem. Além

disso, peculiarmente, pós-lavagem, os picos de difração das amostras da gordaíta se mostram bastante intensos. A **Reação e**, reação que usou maior quantidade de cloreto, que mostrava menores intensidades normalizadas que as demais, passou a apresentar um pico basal que reflete uma maior cristalinidade e mostrou menor contaminação de osakaíta. Pode-se concluir, portanto, que a concentração de  $\text{Cl}^-$  (e de  $\text{Na}^+$ , naturalmente) durante a reação impede a interconversão gordaíta  $\rightarrow$  osakaíta que ocorre por remoção do NaCl intercalado no processo de lavagem, provavelmente impedindo o avanço da água ao sítio tetraédrico.

Efeito semelhante (de exclusão de cátions interlamelares por lavagem) já foi reportado anteriormente em HDLs, embora nesse caso não tenha havido modificações da estrutura lamelar principal.<sup>206</sup>

Na discussão sobre as reações na síntese e formação dos hidroxissais de zinco na **§8.1** foi sugerido que as fases cristalinas se formem devido a um equilíbrio entre o hidróxido de zinco lamelar e os ligantes sulfato e/ou cloreto que vão se ancorar nas lamelas em seus respectivos sítios. Contudo, não se percebe a presença de fases de simonkolléita quando se sintetiza a gordaíta — embora se perceba fases de osakaíta. Sugere-se então que a reação de formação da osakaíta a partir do hidróxido de zinco lamelar da **EQ.8.1** seja favorecida, como visto nos experimentos discutidos, e assim, haja o equilíbrio da fase de osakaíta com a fase de gordaíta em presença de cloreto, como mostra as equações químicas **EQ.8.7** e **EQ.8.8**.



Embora a gordaíta seja o produto preferencial na sua síntese — na cristalização e formação do sólido —, ela se mostra instável em ambiente aquoso, no qual o cátion sódio intercalado (íon de grande solubilidade e bastante estável solvatado) é removido, acompanhado da hidrólise da ligação Zn–Cl, que se mostra. A simonkolléita, contudo, não mostra essa labilidade da ligação, o que significa que essa hidrólise tem ligação direta com a presença — ou saída — do íon sódio.

### 8.2.2. Reação de interconversão OSK→GOR

Visto que a ligação metal–cloreto é passível de sofrer hidrólise com relativa facilidade, estudou-se a possibilidade de se obter a gordaíta a partir da osakaíta por meio, desta vez, da formação desta ligação, hidrolisando-se a ligação metal–água. Para isso, tratou-se uma amostra de OSK-ZnO previamente preparada com diferentes concentrações de NaCl. O processo pode ser descrito pela reação da equação química EQ.8.9, que é a reação inversa da EQ.8.6, ilustrada também na Figura 41, onde também está esquematizado o aumento esperado da distância basal  $d$  do material nessa reação ao partir da osakaíta ( $d_{\text{OSK}} = 10,9 \text{ \AA}$ ) à gordaíta ( $d_{\text{GOR}} = 13,0 \text{ \AA}$ ).

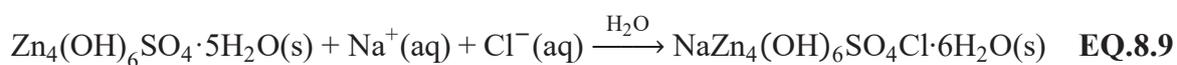
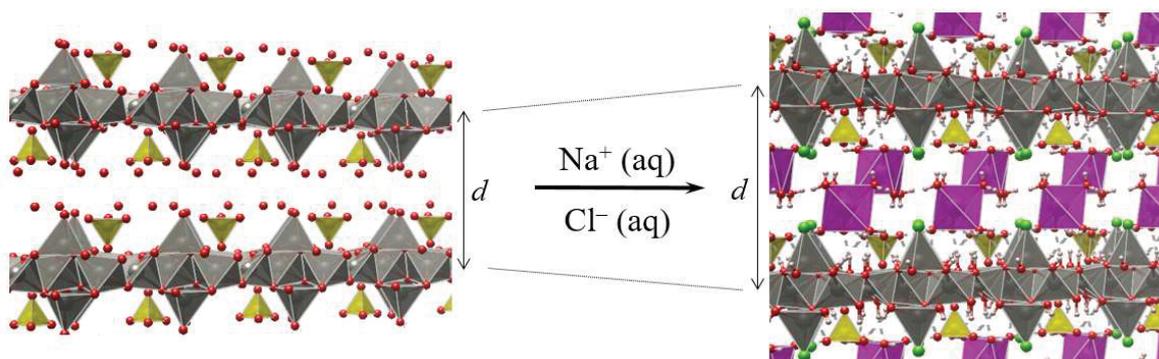


Figura 41. Representação esquemática da reação OSK → GOR, ilustrando o aumento na distância basal  $d$ .

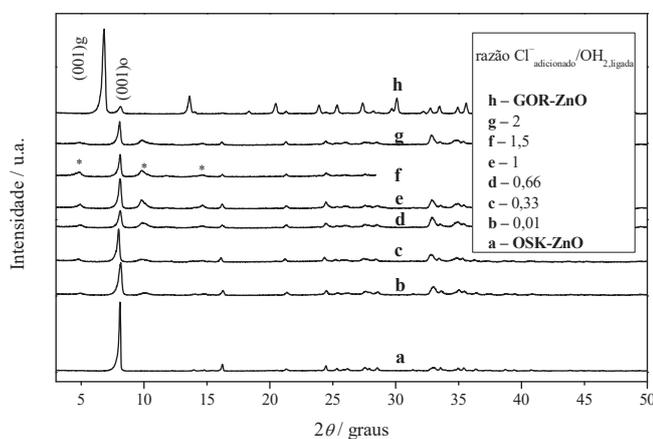


Os difratogramas dos produtos do tratamento da OSK-ZnO com diferentes concentrações de NaCl estão dispostos na Figura 42, em função da proporção de  $\text{Cl}^-$  adicionado em comparação com a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  ligada no sítio de zinco tetraédrico na osakaíta precursora (referente à ilustração da Figura 39).

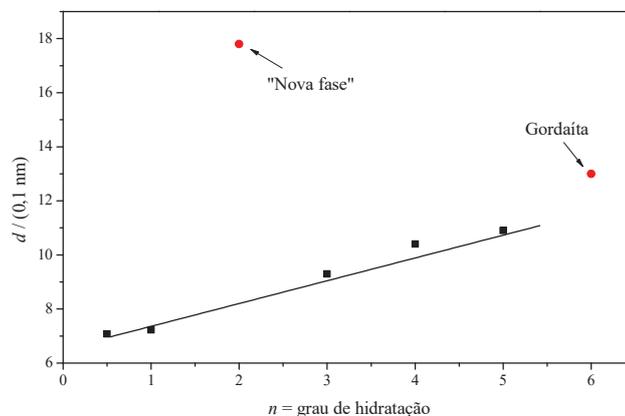
É possível perceber que o tratamento do hidroxissulfato de zinco previamente sintetizado com soluções de diferentes concentrações de NaCl não levam à formação de um hidroxissal do tipo gordaíta (caracterizada pela presença do seu pico basal, marcado com (001)g). Pode se notar, contudo, o aparecimento de novos picos, marcados com asterisco, múltiplos de  $2\theta \approx 4,94^\circ$ , que se mostra mais intenso ao aumento da concentração de NaCl. É provável que eles se refiram a uma fase cristalina de maior parâmetro de rede basal ( $d_{002} = 17,89 \text{ \AA}$ ) comparado à gordaíta ( $13,0 \text{ \AA}$ ) e à osakaíta ( $10,9 \text{ \AA}$ ), embora se refira a uma fase muito pouco cristalina, com picos muito largos e pouco intensos. O aumento das

intensidades desses picos mostra ainda que minerais do tipo osakaíta são altamente sensíveis à composição do ambiente no qual se encontram. Essa fase já foi reportada na literatura no estudo dos compostos análogos da gordaíta. Em um trabalho do nosso grupo de pesquisa<sup>3</sup> foi reportado que essa fase se referiria à fase de gordaíta intercalada com íons  $\text{Li}^+$  hidratados. No trabalho, acreditou-se na hipótese da intercalação, visto que o raio do íon hidratado de lítio<sup>258–264</sup> tem diâmetro maior que o sódio<sup>265–268</sup> previamente localizado no espaço interlamelar, o que levaria ao aumento do parâmetro de rede basal do material lamelar e ao aparecimento de um pico em valores inferiores de  $2\theta$  — embora uma análise química poderia confirmar a presença do elemento no material. Em um trabalho mais recente, Stanimirova, Delcheva & Petrova<sup>5</sup> reportaram a mesma fase e a atribuíram a uma espécie de hidroxissulfato de zinco di-hidratado, reportando o menor grau de hidratação por meio de análise térmica e tendo como resultado da análise química apenas a presença de Zn e S, como o esperado para hidroxissulfatos de zinco. Contudo, sabe-se que a distância basal dos hidroxissulfatos de zinco e seus análogos variam proporcionalmente à quantidade de água de intercalação, com tendência inclusive seguida pela gordaíta, que possui o íon  $\text{Na}^+$  intercalado, além das moléculas de água (**Figura 43**, com equação da reta  $d = (0,913n + 6,52)$  Å e portanto a justificativa de uma espécie menos hidratada com um valor de  $d$  tão alto não soa plausível, exigindo uma investigação mais precisa de sua estrutura e composição, assim como outras formas de obtenção. A equação de reta sugere que a distância basal das estruturas lamelares dos hidroxissulfatos de zinco seja diretamente proporcional ao número de moléculas de água intercaladas, e que a estrutura completamente anidra tenha  $d_0 = 6,52$  Å. As formas de obtenção dessa fase reportadas até então estão organizadas na **Tabela 12**.

**Figura 42.** Difratomogramas de raios X dos tratamentos de OSK-ZnO com diferentes concentrações de NaCl.



**Figura 43.** Relação entre as distâncias basais  $d$  reportadas para os hidroxissulfatos de zinco e para a gordaíta em função do seu grau de hidratação.

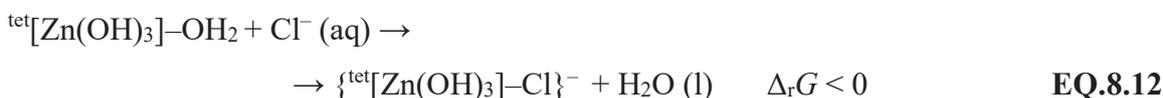
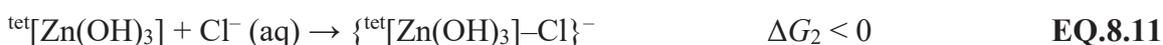
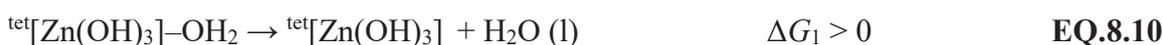


**Tabela 12.** Relação entre as diferentes metodologias reportadas que resultaram na síntese da “nova fase” do hidroxissulfato de zinco de maior distância basal, variando-se o material sólido original, o reagente utilizado e a região do pico basal de primeira ordem com a sua respectiva distância basal. O resultado deste trabalho está marcado com \*.

Material de origem	reagente	$2\theta$ / graus	$d$ / Å
Gordaíta <sup>3</sup>	LiCl	4,95	17,84
Osakaíta*	NaCl	4,94	17,89
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>5</sup>	NaSO <sub>4</sub>	4,94	17,87
Namuwita <sup>5</sup>	NaNO <sub>3</sub>	4,95	17,84
Ca-Gordaíta <sup>5</sup>	NaI	4,95	17,86

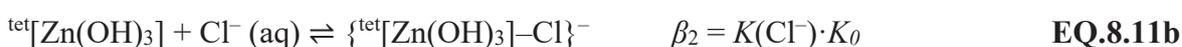
A **Figura 42** mostra ainda que os sólidos pós tratamento com soluções de cloreto mostraram manutenção dos picos de difração da osakaíta — o que é marcado pelo pico de difração basal (001) —, embora eles se apresentem menos intensos e mais largos, indicando a sua menor cristalinidade, provavelmente devido à condição de síntese em agitação mecânica). Pode-se concluir que embora a reação  $\text{GOR} \rightarrow \text{OSK}$  mostre uma grande espontaneidade no tratamento da gordaíta em água destilada, a interconversão contrária não se mostra favorável e não é vista em meios de reação com as concentrações de  $\text{Cl}^-$  utilizadas. Elas podem ser comparadas às concentrações utilizadas no estudo da síntese da gordaíta (§8.1.2, **Tabela 11**), que utiliza concentrações mais altas (a síntese clássica ocorre com uma razão  $\text{Cl}^- / \text{OH}_2$ , ligada = 6,59) e garantem a formação da gordaíta. Mesmo assim, nos estudos realizados, a reação de síntese da gordaíta com menor quantidade de cloreto adicionada, com  $\text{Cl}^- / \text{OH}_2$ , ligada = 0,1, já levou à formação do material, mesmo que em menor quantidade, concorrendo com a formação da osakaíta (**Figura 37**), e esta razão não foi suficiente para converter a osakaíta em gordaíta. Isso sugere, mais uma vez, que a formação da gordaíta por processo de cristalização — crescimento do cristal, que envolve propriedades físico-químicas como entalpia de rede e

fenômenos de interface — é mais favorecida que a formação da gordaíta pela intercalação dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  na estrutura já formada do hidroxissulfato de sódio, que envolve outros fenômenos físico-químicos, como mudança do espaçamento basal (**Figura 41**), modificações das energias potenciais de estabilização das espécies no espaço interlamelar — regidas principalmente por interações de van der Waals — e entrada de novas interações eletrostáticas devido à inserção de espécies duras, além da reação de hidrólise da ligação  $^{\text{tet}}\text{Zn}-\text{OH}_2$  para a formação da ligação  $^{\text{tet}}\text{Zn}-\text{Cl}$ . Essa hidrólise atribui à lamela o seu excesso de carga negativa pela adição do ligante carregado negativamente ( $\text{Cl}^-$ ) para a intercalação de  $\text{Na}^+$ , que aparentemente não se mostra favorável (equações químicas **EQ.8.10** e **EQ.8.11**), que envolvem exposição dos orbitais do Zn, não estabilizados por ligantes, além das energias de hidratação do  $\text{Cl}^-$ . A energia de Gibbs para a reação final,  $\Delta_r G$ , pode ser expressa pela lei de Hess, na equação **E.8.1**, onde  $\nu_J$  é o coeficiente estequiométrico da espécie química J, cujo valor é negativo para reagentes.



$$\Delta_r G = \sum_j \nu_J \Delta G_j \quad \text{E.8.1}$$

As equações **EQ.8.10** e **EQ.8.11** podem ser reescritas como equilíbrios químicos, cujas constantes de formação globais  $\beta$  podem ser definidas, onde  $K(\text{J})$  são constantes de equilíbrio para a complexação do ligante J e  $K_0$  é a constante de formação do  $^{\text{tet}}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ , comum aos dois casos.<sup>257</sup>



Visto que os experimentos levam a crer que o valor de  $\Delta G$  para a reação da **EQ.8.10b** é negativo, e em módulo maior que a da reação de formação da ligação coordenada com o clorido, pode-se concluir que as forças de ligação, em termos de  $\log\beta$  são maiores para a coordenação da água que para o clorido, sendo o sistema de coordenação  ${}^{\text{tet}}[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{-OH}_2$  é mais estável que o  $\{{}^{\text{tet}}[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{-Cl}\}^-$ .

$$\log\beta_1 > \log\beta_2$$

Isso também justifica a contaminação de osakaíta durante a síntese da gordaíta pelo método da hidrólise de ZnO, cujo mecanismo pode favorecer a formação do hidroxissulfato de zinco não trocador catiônico.

Recentemente, foi reportada na literatura<sup>11</sup> a reação quase completa da interconversão OSK  $\rightarrow$  GOR, com acompanhamento da estrutura do produto ao longo do tempo. Contudo, no experimento foi utilizada uma concentração relativamente alta de NaCl, com uma razão  $\text{Cl}^- / \text{OH}_2, \text{ ligada} = 13$ . Essa alta concentração — mais formalmente, atividade — de NaCl no meio de aumenta o potencial químico do NaCl dissolvido,  $\mu_{\text{NaCl}}$ , (**E.8.2**).

$$\mu_{\text{J}} = \mu_{\text{J}}^{\ominus} + RT \cdot \ln a_{\text{J}} \quad \text{E.8.2}$$

A variação da energia de Gibbs de uma reação química ( $A \rightarrow B$ ) pode ser escrita em termos do potencial químico das espécies envolvidas (reagentes, A, e produtos, B) durante a reação, que variam em função da sua quantidade de substância, ou em função do avanço da reação, representado por  $\zeta$ .

$$dG = \mu_{\text{A}} dn_{\text{A}} + \mu_{\text{B}} dn_{\text{B}} = -\mu_{\text{A}} d\zeta + \mu_{\text{B}} d\zeta = (\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}}) d\zeta \quad \text{E.8.3}$$

A energia de Gibbs de reação é definida pela derivada parcial da variação de  $G$  em relação ao avanço da reação (**E.8.4**). A expressão resultante mostra a dependência da energia de Gibbs da reação nos potenciais químicos das espécies, além de suas atividades — ou concentrações.

$$\Delta_{\text{r}}G \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{p, T} = (\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}}) = (\mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \cdot \ln a_{\text{B}}) - (\mu_{\text{A}}^{\ominus} + RT \cdot \ln a_{\text{A}}) \quad \text{E.8.4}$$

$$= (\mu_A^\ominus - \mu_B^\ominus) + RT \cdot \ln a_B - RT \cdot \ln a_A = (\mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus) + RT \cdot \ln \left( \frac{a_B}{a_A} \right)$$

$$\Delta_r G^\ominus = G_m^\ominus(B) - G_m^\ominus(A) = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus$$

$$\therefore \Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \cdot \ln Q \blacksquare$$

**E.8.5**

onde  $Q$  é o quociente reacional, definido por

$$Q \equiv \prod_j a_j^{v_j} = \prod_j \frac{a_{j,\text{produtos}}^{v_j}}{a_{j,\text{reagentes}}^{v_j}} = \prod_j \left[ \gamma_j \left( \frac{b_j}{b^\ominus} \right) \right]^{v_j}.$$

Essas equações mostram que o aumento da concentração do NaCl dissolvido no meio, onde a osakaíta se encontra, aumenta o potencial químico dos reagentes, o que favorece a diminuição da energia de Gibbs da reação,  $\Delta_r G$ , por conta da diminuição do quociente reacional  $Q$ , tornando-a mais negativa e deslocando o equilíbrio químico à formação da gordaíta, o que não era favorável em concentrações estequiométricas, visto as propriedades das ligações químicas envolvidas discutidas anteriormente. Vê-se, aqui a ação do princípio de Le Chatelier.<sup>140</sup>

As equações também justificam a reação de transformação GOR  $\rightarrow$  OSK, visto que em água destilada há falta da concentração de NaCl aquoso, o que favorece a remoção das espécies  $\text{Na}^+$  intercaladas e  $\text{Cl}^-$  ancoradas, por conta do gradiente de concentração. Nesta situação, a atividade de uma espécie  $J$  depende da posição onde se encontra: no interior da lamela, onde o potencial químico é maior, ou fora da lamela. O conceito de força termodinâmica,  $\vec{\mathfrak{F}}$ , pode ser então empregado, definido pela **E.8.6**.

$$\vec{\mathfrak{F}} = -\vec{\nabla}\mu$$

**E.8.6**

onde  $\vec{\nabla}$  é o operador gradiente, que indica o quanto uma grandeza, *viz.* o potencial químico, varia ao longo do espaço:

$$\vec{\nabla} \equiv \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

Uma vez que  $\mu = f(x, y, z)$ , a força termodinâmica adota valores diferentes de zero ( $\vec{\mathfrak{F}} \neq \vec{0}$ ), e quanto maior a diferença de concentração ao longo de uma direção, maior é o valor da força termodinâmica, o que resulta na migração das espécies movidas por essa força: em difusão, em direção a ambientes de menor valor de  $\mu$ , *i.e.*, menor concentração:

$$\vec{\mathfrak{F}} = -RT \cdot \vec{\nabla} \ln a \approx -\frac{RT}{c} \cdot \vec{\nabla} c \quad \text{E.8.7}$$

Essa relação está intimamente relacionada com a primeira lei da difusão de Fick, em termos do gradiente de concentração, onde  $\vec{J}$  é o fluxo de partículas,  $D$  é o seu coeficiente de difusão e  $\vec{\nabla} c$  é o gradiente da concentração molar da substância em questão.<sup>140</sup>

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} c \quad \text{E.8.8}$$

Essas equações completam o entendimento do efeito da remoção do NaCl no processo de purificação da gordaíta, cuja concentração baixíssima de íons na água destilada utilizada para se purificar o sólido favorece a difusão dos íons intercalados para o seio da solução, onde a sua concentração e potencial químico são grandes o suficiente para que haja a transformação da gordaíta em osakaíta.

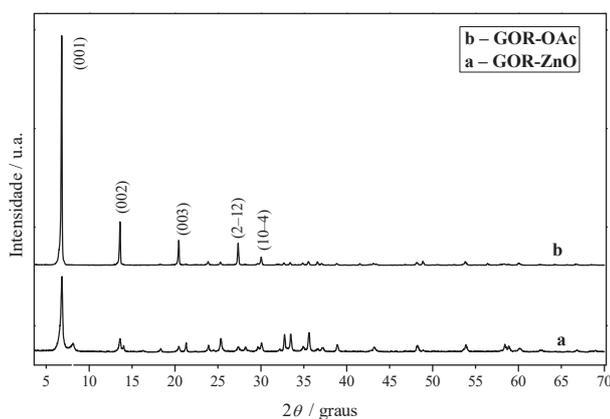
Uma tentativa de se reproduzir esse experimento foi feita e o resultado se encontra em §9.1. Nesses estudos, pôde-se perceber que característica lábil da ligação Zn–Cl em ambientes de água destilada não é vista para o ligante sulfato, que se mostra estável, ainda assim, encontra-se na literatura estudos de transformação da gordaíta em simonkolleíta,<sup>4</sup> o que envolveria, necessariamente, a hidrólise das ligações Zn–OSO<sub>3</sub>.

## 9. SÍNTESE DA GORDAÍTA E DA OSAKAÍTA POR TRATAMENTO HIDROTHERMAL EM PRESENÇA DO ÂNION ACETATO

Visto que a síntese por hidrólise de ZnO é a única rota sintética para a obtenção de HSLs do tipo gordaíta até então reportada, fez-se a tentativa de se obter a gordaíta e seus análogos por um mecanismo diferente: por meio da síntese pelo método hidrotermal, que consistiu em se reagir uma solução aquosa de ZnSO<sub>4</sub>, NaCl e Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a 80 °C. Essa reação ocorre pela formação de ânions hidróxido no meio — que então levam à precipitação do hidroxissal em presença dos íons M<sup>2+</sup> e contra-ânions. O mecanismo pelo qual a reação de formação de ânions hidróxido ocorre em presença de ânions acetato está detalhadamente descrito na §2.3.4.

Tentou-se então realizar a síntese da gordaíta pelo tratamento hidrotermal de uma solução de ZnSO<sub>4</sub>, NaCl e Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> contida em um erlenmeyer. A reação levou à formação de um sólido branco (**GOR-OAc**) que se mostrou um material altamente cristalino, com picos normalizados muito mais intensos que o sólido **GOR-ZnO** mostrara, além de ser livre de impurezas (**Figura 44**) — diferente do produto formado pelo método com ZnO, que mostrou o pico de osakaíta adjacente ao de gordaíta, marcando a impureza resultante da metodologia, que se refere a uma grande fração de contaminação, como visto na análise de composição química (**Tabela 8**).

**Figura 44.** Difratomogramas de raios X do produto obtido pelo tratamento hidrotermal com acetato (**GOR-OAc**) e da gordaíta obtida pelo método clássico por hidrólise de ZnO (**GOR-ZnO**).

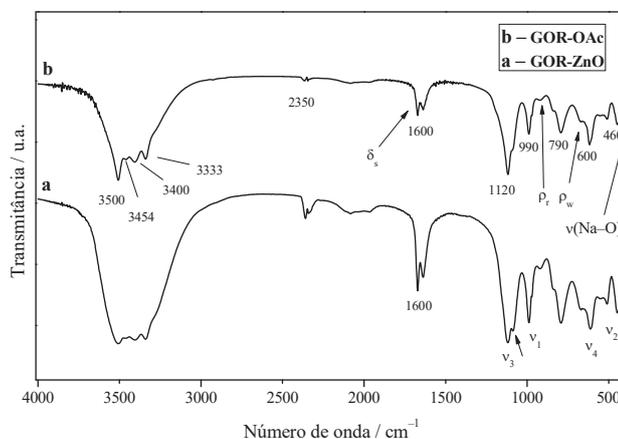


É interessante ressaltar que mesmo que a **GOR-OAc** apresente uma estrutura cristalina bastante organizada, devido ao processo de texturização da amostra não se observam picos referentes ao parâmetro de rede da superestrutura, tal como se observa em amostras organizadas

de osakaíta (**Figura 33**). Os parâmetros de rede não basais da gordaíta se referem às distâncias  $a = b = 8,158 \text{ \AA}^{183}$  e se trataria de um pico de difração em  $2\theta = 10,59^\circ$ , que não é observado. A análise de PXRD se mostra, então, uma importante ferramenta para se obter informações quanto ao parâmetro de rede basal em amostras de gordaíta, e não dá informações sobre a estrutura da lamela *per se* — apenas seu empilhamento.

Com os reagentes adicionados, há, no meio de reação, a presença de várias espécies químicas conhecidas por produzir diferentes HSLs, tais como acetato, cloreto e sulfato. Portanto, pode-se esperar que haja competição entre os reagentes para a formação dos produtos, e, assim, que haja a presença de cristais ou produtos amorfos contaminando a amostra de **GOR-OAc**. Essa informação não pode ser obtida com certeza a partir da difratometria de raios X, visto que um dos subprodutos esperados, o hidroxiaacetato de zinco —  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OAc}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  — tem fases com distâncias basais semelhantes à gordaíta, como mostrado por Moezzi *et al.*<sup>269</sup>, que reportaram  $d_{001} = 13,5 \text{ \AA}$ . Para se confirmar a sua composição, o sólido foi analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (**Figura 45**).

**Figura 45.** Espectros de FTIR, de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , do produto obtido pelo tratamento hidrotérmal com acetato (**GOR-OAc**) e da gordaíta obtida pelo método clássico por hidrólise de ZnO (**GOR-ZnO**).

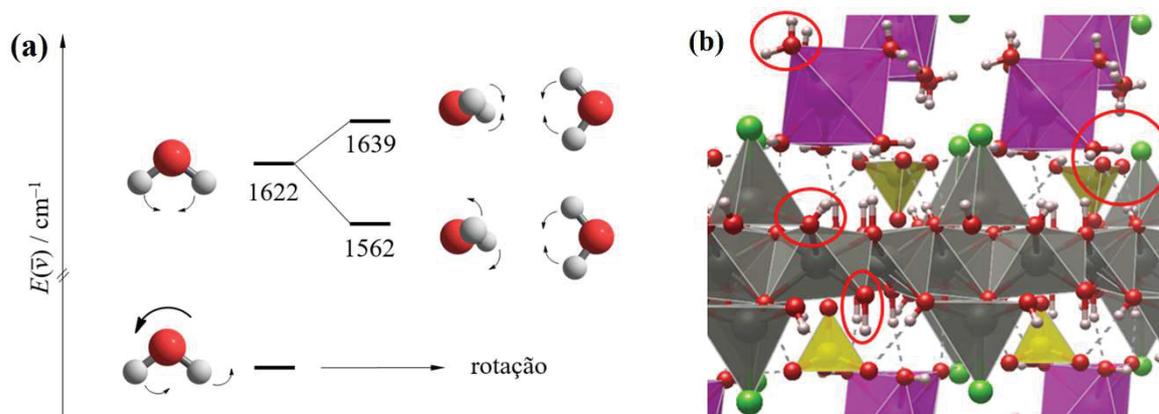


Nos dois espectros da **Figura 45** são observadas duas bandas (um duplete) em  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , que, a princípio, poderiam ser atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétricos da carboxila (do acetato, apontando a sua presença como impureza na **GOR-OAc**), mas as mesmas bandas aparecem no espectro da gordaíta sintetizada com NaCl,  $\text{ZnSO}_4$  e ZnO apenas, onde não há presença de acetato. Nessa mesma região, contudo, é bem conhecida a vibração de deformação no plano da molécula de água.<sup>270</sup> O uso de um cálculo utilizando o método semi-empírico da Teoria Funcional da Densidade (DFT) a nível teórico de B3LYP (*cf.* §7.8) a nível DFT pôde comprovar que essa banda não apenas se trata da vibração da deformação no plano

da molécula de água  $\delta(\text{H-O-H})$  como também justifica o aparecimento de um dubleto nessa região, o que não é frequentemente visto.

Para a geometria da molécula da água otimizada a nível B3LYP/def2-TZVP no vácuo, obtém-se apenas os três modos vibracionais conhecidos da molécula de água: em  $3876\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\nu(\text{H-O})$  assimétrico; em  $3775\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\nu(\text{H-O})$  simétrico; e em  $1623\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação simétrica no plano  $\delta(\text{H-O-H})$ , atribuído como  $\delta_s$ . Quando se realiza a otimização da geometria de duas moléculas de água, contudo, obtém-se um desdobramento dos estados vibracionais por conta do acoplamento — por interação intermolecular — das moléculas de água. Esse desdobramento justifica a presença do dubleto em  $\bar{\nu} \approx 1600\text{ cm}^{-1}$ , visto que as vibrações de deformação agora estão acopladas entre as duas moléculas, podendo ser, em sentido temporal, simétricas (ocorrendo juntas) ou assimétricas (ocorrendo intercaladamente), como mostra a **Figura 46**. O modo de deformação assimétrica no plano se trata de um modo de rotação.

**Figura 46.** Representação esquemática dos estados e modos vibracionais da molécula de água sozinha e acoplada a outra molécula em um diagrama de níveis de energia — com geometria otimizada a nível teórico de B3LYP/def2-TZVP **(a)**; indicação das espécies de moléculas de água e ligantes hidróxido na estrutura da gordaíta fixos em ambientes químicos em especial **(b)**.



O acoplamento das moléculas de água na gordaíta é justificado visto que por conta da sua alta cristalinidade e organização, as moléculas de água que hidratam o cátion  $\text{Na}^+$  intercalado e os ligantes hidróxido, responsáveis pelas transições vibracionais de estiramento  $\nu(\text{O-H})$ , se encontram em posições cristalográficas muito bem definidas. Isso é evidenciado pelas bandas de vibração na região de em  $\bar{\nu} > 3000\text{ cm}^{-1}$ , que apresentam característica bastante discreta — não contínua ou larga —, devido à vibração bem definida e restrita pelo ambiente químico onde se encontram. Isso sugere que para esse tipo de material e para outros bastante

crystalinos, a técnica de FTIR possa dar até informações sobre a estrutura cristalina do material analisado.

Com base na teoria do oscilador harmônico clássico, contudo, é possível se fazer algumas previsões quanto à atribuição das bandas estreitas na região de  $\nu(\text{O-H})$ . Como desenvolvido no **APÊNDICE III**, a frequência de vibração de uma ligação química depende, principalmente da força envolvida na ligação, que quanto maior for, refletirá em uma maior frequência (e sua banda aparecerá em regiões de maior energia — número de onda) e da massa dos átomos envolvidos nela, em termos de massa reduzida,  $\mu_{AB}$ , que quanto maior for, menor será a energia envolvida na vibração (equação **E.9.1**, desenvolvida no **APÊNDICE III**).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{AB}}} \quad \text{E.9.1}$$

Com essas informações, pode-se esperar que as moléculas de água de pura umidade, adsorvidas fisicamente nas partículas terão  $\nu(\text{O-H})$  em maiores energias, enquanto as moléculas de água que atuam como ligantes, hidratando os cátions  $\text{Na}^+$  intercalados apresentarão bandas em regiões de menor energia. Isso é esperado porque atuando como base de Lewis, a molécula de água, ao doar densidade eletrônica ao íon metálico passa a adquirir uma carga menos negativa, que, por efeito indutivo,<sup>271,272</sup> enfraquece a densidade eletrônica envolvida na ligação O-H, diminuindo sua constante de força, e deslocando a banda referente ao seu estiramento a regiões menos energéticas. Pensamento semelhante já foi desenvolvido em **§3.2, Figura 16**.

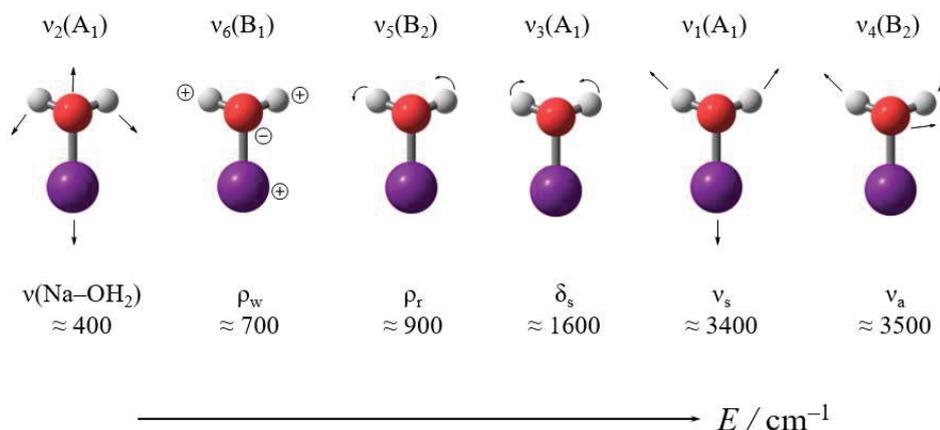
Esse mesmo raciocínio pode ser aplicado na atribuição das bandas dos ligantes hidróxido. Comparado com a água, no íon  $\text{HO}^-$  há uma densidade de carga negativa muito grande concentrada no átomo de oxigênio, o que fortalece a ligação O-H e faz com que esse íon tenha transições vibracionais em regiões mais energéticas que as vistas na molécula de água. Contudo, deve-se levar em conta que nos HSLs esses grupos estão ligados a três íons metálicos com alta densidade de carga (+2 e cada um), o que pode diminuir a densidade eletrônica envolvida na ligação O-H por meio do mesmo mecanismo que ocorre no ligante água.

Quanto ao pensamento envolvendo a massa reduzida, pode-se esperar que a banda referente à ligação  $^{\text{tet}}\text{Zn-OH}_2$  da osakaíta apareça em regiões de maior número de onda quando comparado à ligação  $^{\text{tet}}\text{Zn-Cl}$ , devido aos diferentes valores de massa reduzida dos sistemas:  $m_{\text{aqua}} \approx 18 \text{ Da}$ , enquanto  $m_{\text{clorido}} \approx 35 \text{ Da}$ .

Uma vez que essas bandas forem atribuídas com exatidão, será possível, inclusive, se obter um valor experimental para a sua constante de força  $k$ .

O ligante água também apresenta, quando ligada a íons metálicos outros modos vibracionais referentes à nova geometria adquirida com o metal, além dos três modos fundamentais de vibração da água livre. Essas vibrações são frequentemente vistas em regiões de baixa energia e de difícil atribuição. Com o auxílio de cálculos de DFT a nível de teoria de B3LYP/def2-TZVP, pôde-se ter uma aproximação da ordem de energia na qual essas bandas aparecem no espectro de infravermelho, onde se vê os modos fundamentais de vibração da molécula de água ( $\delta_s$ ,  $\nu_s$ , e  $\nu_a$ ), além dos novos modos de vibração devido à presença do íon metálico na geometria otimizada ( $\nu(\text{Na-O})$ ,  $\rho_r$  e  $\rho_w$ ) (**Figura 47**). Esses resultados permitiram a atribuição das bandas  $\rho_r$ ,  $\rho_w$  e  $\nu(\text{Na-OH}_2)$  no espectro de FTIR. Vale ressaltar que a banda referente à vibração da ligação Zn-OH<sub>2</sub> é esperada de ser vista em regiões de energia menores que a vibração da ligação Na-OH<sub>2</sub> devido à sua maior massa reduzida, portanto, fora do alcance do espectro obtido.

**Figura 47.** Modos normais de vibração do ligante aqua em ordem crescente de energia.



Todas as transições vibracionais nos dois espectros da **Figura 45** são idênticas e podem ser confirmados por trabalhos já publicados.<sup>2,23,187</sup> Agora comparando com os dados da literatura, as bandas largas com  $\bar{\nu} > 3000 \text{ cm}^{-1}$  — com algumas bandas estreitas em 3500, 3454, 3400 e 3333  $\text{cm}^{-1}$  — referem-se ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$ , que pode estar relacionado tanto aos íons  $\text{OH}^-$  estruturais das lamelas quanto às moléculas de água interlamelares (hidratação do  $\text{Na}^+$ ), concordante com os resultados obtidos pelo cálculo semi-empírico.<sup>48,52</sup> Em  $\bar{\nu} \approx 2350 \text{ cm}^{-1}$ , tem-se as transições de estiramento  $\nu(\text{C=O})$  de moléculas de  $\text{CO}_2$  presentes na atmosfera. As bandas em  $\bar{\nu} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$  se referem aos desdobramentos no plano das moléculas de água  $\delta(\text{H-O-H})$  simétricos e assimétricos. Essa banda poderia ser confundida com as bandas

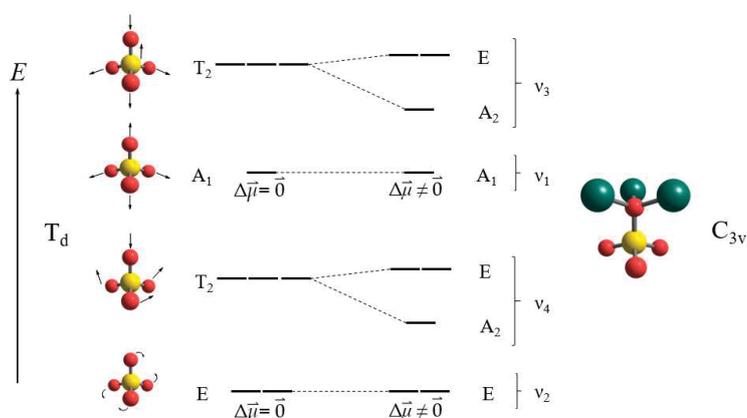
características de estiramentos de carboxilato  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , levando a sugestão de presença de íons acetato na amostra. Contudo, os estiramentos de carboxilato aparecem na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (assimétrico) e concomitantemente em  $1400\text{ cm}^{-1}$  (simétrico)<sup>274,275</sup>, e portanto não podem se referir à presença de carboxilato nos sólidos, visto que, embora aquele esteja presente, este, não. Em valores de  $\bar{\nu} < 1200\text{ cm}^{-1}$  no espectro, há bandas de transição vibracional referentes às lamelas com o Zn e seus ligantes,<sup>51</sup>  $\nu(\text{Zn}-\text{OH})$ , em  $\bar{\nu} = 790\text{ cm}^{-1}$  e às vibrações do tetraedro distorcido do ligante sulfato em  $\bar{\nu} = 600, 990$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$ .<sup>48,51,52</sup> O íon sulfato apresenta-se, quando livre, no grupo de ponto  $T_d$ . Contudo, nos hidroxissulfatos de zinco, ao se tornar um ligante nos sítios de zinco em geometria octaédrica, há um abaixamento de simetria do tetraedro, a um “tetraedro distorcido” do grupo  $C_{3v}$ . Esse abaixamento de energia faz com que os níveis de energia vibracionais do ligante sofram um desdobramento, que é visualizado no espectro de infravermelho, indicado por uma seta ao lado da banda atribuída a  $\nu_3$ .

Os modos normais de vibração do íon sulfato em simetria  $T_d$  estão representados na **Figura 48**, onde se vê os modos vibracionais característicos  $\nu_1$ , completamente simétrico ( $A_1$ ), atribuído à vibração  $\nu(\text{S}-\text{O})$ ,  $\nu_2$ , duplamente degenerado ( $E$ ), atribuído às distorções  $\delta_d(\text{O}-\text{S}-\text{O})$ ,  $\nu_3$ , triplamente degenerado ( $T_2$ ), atribuído aos estiramentos  $\nu_d(\text{S}-\text{O})$ , e  $\nu_4$ , também triplamente degenerado ( $T_2$ ), atribuído às deformações “guarda-chuva”  $\delta_d(\text{O}-\text{S}-\text{O})$ . Pode-se perceber que as transições vibracionais  $\nu_1$  e  $\nu_2$  não são ativas na espectroscopia de FTIR por possuírem uma variação de momento de dipolo nula ( $\Delta\vec{\mu} = \vec{0}$ ). Esses modos de vibração passam a ser ativos no FTIR quando o sulfato começa a atuar como ligante na lamela, ligado a três átomos de Zn, em simetria  $C_{3v}$ , que muda a natureza dos modos de vibração anteriormente inativos, permitindo então vibrações com variação de momento de dipolo não-nula ( $\Delta\vec{\mu} \neq \vec{0}$ ), além de desdobrar os modos de vibração triplamente degenerados no grupo de ponto  $T_d$  em modos duplamente degenerados  $E$  e simétricos  $A_2$ .<sup>82,270,276-279</sup>

No espectro de FTIR (**Figura 45**) são notados todos os modos normais de vibração do  $\text{SO}_4$ , inclusive o desdobramento dos estados triplamente degenerados, que aparecem como ombros nas bandas principais atribuídas.

A transição atribuída ao estiramento  $\nu(\text{Zn}-\text{Cl})$  não é vista por se tratar de uma vibração de baixa frequência, ocorrendo em regiões de *ca.*  $390\text{ cm}^{-1}$ .<sup>270,280,281</sup> As atribuições das bandas de absorção estão organizadas na **Tabela 13**.

**Figura 48.** Diagrama de energia dos modos normais de vibração do sulfato e correlação com as suas simetrias  $T_d$  e  $C_{3v}$ .



Com isso, comprova-se o sucesso da síntese da gordaíta por meio do método hidrotermal em presença de acetato de zinco. O produto desse método se mostra altamente cristalino e se apresenta livre de contaminações de hidroxiacetato, e de hidroxissulfatos de zinco — contaminação vista nos produtos do método clássico.

**Tabela 13.** Atribuições das bandas de absorção no espectro de infravermelho para o produto da reação pelo tratamento hidrotermal com acetato (GOR-OAc).<sup>a</sup>

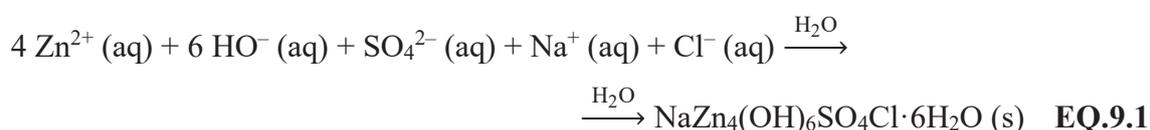
Intensidade	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Atribuição
Intensa e larga	> 3000	$\nu(\text{O-H})$ de $\text{OH}^-$ e $\text{H}_2\text{O}$
Intensa	2350	$\nu(\text{CO}_2)$
Média	1600	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
Intensa	1120	$\nu(\text{SO}_4^{2-})$ assimétrica de tetraedro distorcido
Média	990	$\nu(\text{SO}_4^{2-})$ assimétrica de tetraedro distorcido
Média	790	$\nu(\text{Zn-OH})$
Média	600	$\nu(\text{SO}_4^{2-})$ simétrica de tetraedro distorcido

<sup>a</sup>Valores extraídos de Nakamoto, K.<sup>270</sup>

O uso dos cálculos a nível B3LYP/def2-TZVP poderiam auxiliar na identificação mais precisa das bandas de vibração em regiões de mais alta energia dos espectros da **Figura 45**, que podem se referir tanto a vibrações dos ligantes hidróxido quanto das moléculas de água intercaladas. Contudo, o cálculo realizado neste nível de teoria poderia discernir, com certo erro associado, apenas os desdobramentos referentes à interação entre as moléculas de água. Um cálculo mais refinado — utilizando, por exemplo, o método de ondas planas para se otimizar, no estado sólido, as estruturas cristalinas resolvidas da gordaíta e da osakaíta já conhecidas —

poderia auxiliar muito o entendimento deste espectro, além de atribuir com mais precisão as transições vibracionais também nas regiões de menor energia.

A ausência da formação de osakaíta na metodologia utilizando o acetato de zinco corrobora a ideia lançada de que o mecanismo com o qual a gordaíta se forma no método da hidrólise do ZnO, que é uma reação que parte de uma matriz de ZnO no estado sólido favorece a competição com a osakaíta, o que leva à sua contaminação. No experimento com acetato, contudo, a liberação lenta de íons hidróxido no meio de reação promove a presença de todos os reagentes em estado aquoso, solubilizados, sem nenhuma matriz sólida que possa favorecer alguma reação em detrimento da outra no processo de nucleação *a priori*. A reação de síntese pode ser então expressa pela equação química **EQ.9.1**.



Visto a grande diminuição da entropia do sistema (íons solvatados → sólido lamelar), estima-se que o sólido formado, altamente organizado, apresenta uma entalpia de rede exotérmica o suficiente para permitir a espontaneidade da precipitação do sólido.

A **Figura 49a e b** mostra as imagens de microscopia obtidas por MEV e MET, com as quais pode-se concluir que a síntese da **GOR-OAc** leva à formação de grandes cristais hexagonais, quando compara-se com a **GOR-ZnO**, na **Figura 32**. Esse método favorece o crescimento mais organizado dos cristais provavelmente devido à ausência de agitação do meio e à síntese em meio homogêneo, o que favorece a formação de cristais de gordaíta *a priori* para posterior crescimento dos cristais nos substratos já formados na etapa de nucleação. Isso não ocorre na síntese com ZnO, que exige a transformação dos núcleos sólidos anteriormente, concomitante com a formação dos cristais. Além disso, neste método a liberação de HO<sup>-</sup> no meio se dá lentamente devido à baixa constante de equilíbrio de base de Lewis que o acetato adota.

Pode-se perceber que enquanto o crescimento dos cristais se dá majoritariamente na direção do empilhamento das lamelas no caso da **GOR-ZnO**, na **GOR-OAc** se vê o crescimento do cristal favorecido nas direções das lamelas em detrimento do seu empilhamento (**Figura 32 e Figura 49**), com cristais com 20 μm de diâmetro.<sup>178,241</sup> Isso pode se relacionar com algum efeito dos componentes que podem estabilizar mais ou menos determinadas faces cristalinas das partículas na etapa de maturação dos cristalitos — pós nucleação. Por ter o

crescimento das lamelas favorecido, assume-se que as faces (100) e (010) do cristal se mostrem mais reativas devido, por exemplo, às insaturações das ligações químicas nas bordas das lamelas,<sup>282–284</sup> resultando na maturação do cristal com crescimento nas direções desses planos — [100] e [010] — e se espera que as faces (001) estejam mais estabilizadas, provavelmente por conta dos ânions acetato que são atraídos por forças eletrostáticas às lamelas carregadas positivamente e impeçam a chegada dos ânions sulfato ou cloreto para o crescimento do cristal. Isso já é esperado para materiais lamelares, visto que nas faces cristalinas encontram-se regiões de insaturação das ligações no ambiente de coordenação dos íons metálicos, que são caracterizadas por alta reatividade. A maior preferência de crescimento ao longo de [001] no caso da **GOR-ZnO** pode ser justificado pela instabilidade das espécies lamelares intermediárias, como o  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub>, o qual, como se acredita, não se forma na reação com acetato. A velocidade da maturação também é um fator importante na formação do hábito cristalino. Na síntese da **GOR-ZnO** os núcleos já se encontram na reação, visto a adição de ZnO sólido, e são numerosos o suficiente para que haja apenas a maturação dos cristalitos. Já na síntese da **GOR-OAc** os núcleos são formados de maneira lenta, sendo menos numerosos, o que favorece o seu crescimento.<sup>41–44</sup> Cabe aqui comentar o método de obtenção de nanocristais de HDLs, que envolve a injeção dos reagentes de uma maneira extremamente rápida, favorecendo a etapa de formação de núcleos em larga escala, que então crescerão pouco, formando partículas de dimensões nanométricas.

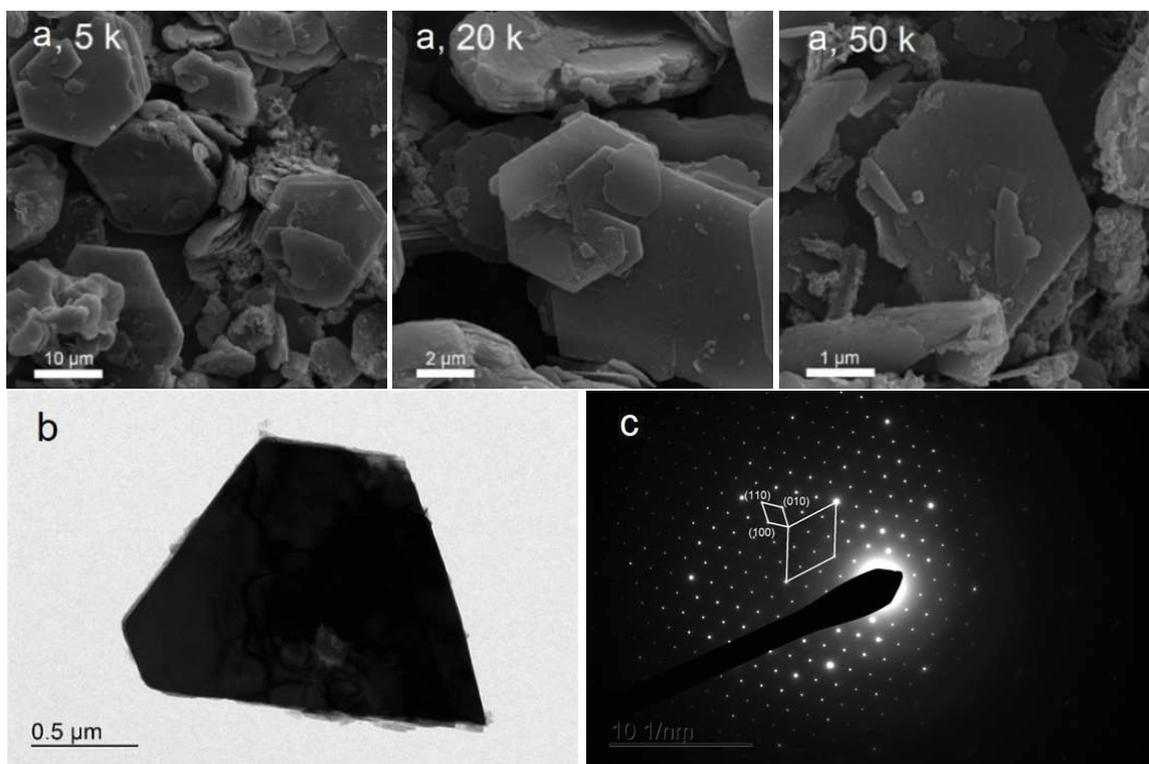
Na **Figura 49c**, o espectro de SAED mostra que os materiais formados são altamente cristalinos, com *spots* intensos e bem definidos de um monocristal de simetria hexagonal (imagem de MET). Com as medidas utilizando esse espectro (no **APÊNDICE I**) foi possível determinar o parâmetro de rede do cristal  $a = b = (8,20 \pm 0,16)$  Å, que, está próximo do reportado para ao hidroxissulfato cloreto de zinco e sódio obtido pela síntese com ZnO neste trabalho e outro já reportado pelo nosso grupo de pesquisa (LAQMA-UFPR)<sup>23</sup> e também da gordaíta natural.<sup>183</sup> O espectro provavelmente mostra sombra devido à posição do cristalito, que pôde não estar perfeitamente orientado na horizontal, perpendicularmente ao feixe de elétrons.

Pode-se notar, portanto, que a síntese em fase homogênea, sem a presença de ZnO leva à formação de cristais (com picos de difração de PXRD e de *spots* no SAED bem definidos e intensos), com alta pureza, ausência da frequente fase de osakaíta como subproduto e com formação de grandes cristais.

A análise de composição química por ICP-OES da **GOR-OAc** (**Tabela 14**) reforça a sugestão de que a fase de gordaíta sintetizada por meio da reação com acetato é muito mais pura e não apresenta fases de osakaíta como impurezas, visto que a razão molar de sódio

presente na amostra é muito mais próxima do valor teórico esperado do que no produto do método clássico de síntese.

**Figura 49.** Imagens obtidas por MEV em diferentes magnificações (a), MET (b), e espectro de SAED (c) da gordaíta sintetizada por meio do método com acetato (GOR-OAc).

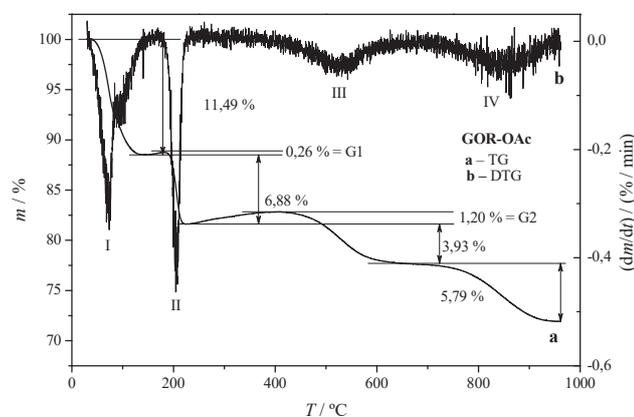


**Tabela 14.** Análise de composição química pela razão molar dos componentes em relação à quantidade de Zn medida das amostras de GOR-OAc e comparação com GOR-ZnO e valores teóricos. \*A quantidade de Zn foi normalizada à razão de 4,000.

Espécie Química	Teórico	GOR-ZnO	GOR-OAc
Na	1,000	0,858	0,935
S	1,000	1,011	1,065
Zn	4,000	4,000*	4,000*

A análise termogravimétrica (**Figura 50**) mostra que o produto da síntese pelo método com acetato (GOR-OAc) mostra o mesmo comportamento visto na degradação térmica da GOR-ZnO (**Figura 35**), com quatro eventos térmicos, referentes, respectivamente, à perda de água de umidade e hidratação, que ocorre em algumas etapas, (I), desidroxilação (II), perda de  $\text{Cl}^-$  (III) e a decomposição dos compostos instáveis de sulfato (IV), cujos valores de  $\Delta m$  experimentais e corrigidos à massa de GOR-OAc anidra (após o primeiro evento térmico) se encontram dispostos na **Tabela 15**.

**Figura 50.** Curvas de TGA e DTG da amostra GOR-OAc



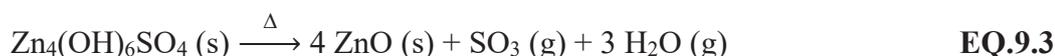
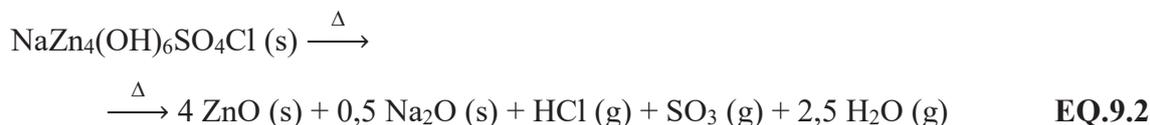
Os eventos térmicos observados ocorrem nas temperaturas esperadas pelo comportamento térmico da gordaíta. Percebe-se, contudo, que o material mostra dois eventos de ganho de massa (G1 e G2), cujos valores de  $\Delta m$  corrigidos se referem a ganhos de +0,29 % após o evento de desidratação (I), e a +1,36 % após o evento de perda de  $\text{Cl}^-$ . Como nas outras análises do material, foi evidenciado que ele se trata de uma fase pura de gordaíta, sem acetato ou outras fases sólidas cristalinas, e com as proporções estequiométricas elementares esperadas, acredita-se que essas flutuações se devam a variações no fluxo de ar inerente ao próprio experimento de medição, influenciado pela geração de gases na decomposição do material e portanto variação de pressão no interior do equipamento, resultando em uma variação da massa medida.

**Tabela 15.** Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da GOR-OAc à fórmula anidra gordaíta. \* A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.

Evento térmico	$m_{\text{exp}} / \%$	$m_{\text{norm.}} / \%$	$\Delta m_{\text{norm.}} / \%$
I	88,51	100,00	16,66
II	81,63	92,22	7,78
III	77,71	87,80	4,43
IV	71,92	81,33	6,55
G1	$\Delta m_{\text{exp}} = 0,26$	—	+0,29
G2	$\Delta m_{\text{exp}} = 1,20$	—	+1,36

Os valores de  $\Delta m$  mostrados na **Tabela 15** refletem os valores esperados para as etapas de decomposição da gordaíta, chegando, ao final da decomposição, a um patamar estável de massa em  $T \approx 950$  °C referente a uma  $m_{\text{norm.}} = 81,33$  %. Esse valor é superior ao valor

encontrado para a **GOR-ZnO** e é justificado por conta da maior pureza do sólido **GOR-OAc**, cuja decomposição total levaria à formação de ZnO ( $M = 81,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e Na<sub>2</sub>O ( $M = 61,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), como mostrado na equação química **EQ.8.2**. Na decomposição da osakaíta, por sua vez, o único sólido gerado é o ZnO (**EQ.9.3**).



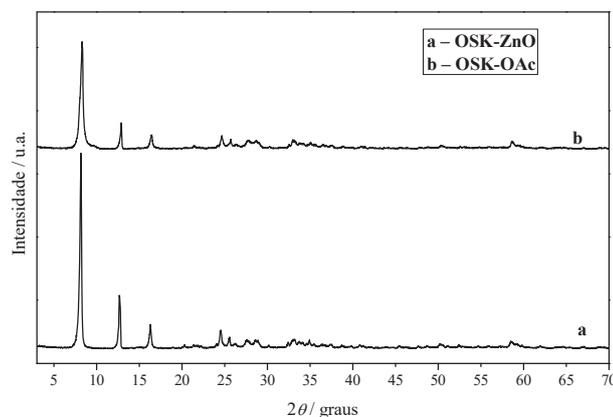
Essa diferença na composição do produto final de decomposição faz com que a osakaíta gere uma massa 16,0 % menor que o produto de decomposição total da gordaíta devido a não-geração de Na<sub>2</sub>O como sólido. Ou seja, a contaminação de osakaíta na síntese da gordaíta altera a massa residual medida pela análise termogravimétrica, levando a uma massa menor.

Quando se compara, além disso, o valor de  $m_{\text{norm}}$  final com a massa esperada do produto de decomposição, percebe-se que este não é alcançado nas temperaturas que a análise termogravimétrica abrange, que daria um valor de 61,19 % do composto anidro. O valor de  $m_{\text{norm}} = 81,33 \%$  mostra que o produto final apresenta compostos diferentes dos óxidos esperados, o que vai ao encontro dos resultados obtidos para a análise termogravimétrica da gordaíta encontrados na literatura, que reportam a presença de óxidos e oxossulfatos cristalinos de zinco e de sódio analisando-se os produtos sólidos de decomposição por PXRD.<sup>26</sup>

Pelo maior tamanho das partículas, poderia-se esperar que os eventos térmicos fossem alargados para regiões de maiores temperaturas, por ser mais difícil a decomposição de partículas grandes comparadas a partículas menores. Contudo, esse efeito não foi visto, o que permite a conclusão de que a velocidade de aquecimento foi ideal para a análise das amostras, favorecendo a decomposição térmica nas regiões próprias.

Tentou-se realizar, também, a síntese da osakaíta pelo método hidrotermal com acetato, realizando-se o mesmo procedimento, mas na ausência de NaCl. A técnica de PXRD sobre o produto dessa síntese resultou no difratograma da **Figura 51**, que compara o produto da síntese com o **OSK-ZnO**, estudado em §8.1 .

**Figura 51.** Difratoformas de raios X comparando-se as amostras de osakaíta produzidas pelos métodos com hidrólise de ZnO (**OSK-ZnO**) e com tratamento hidrotérmal em presença de íon acetato (**OSK-OAc**).



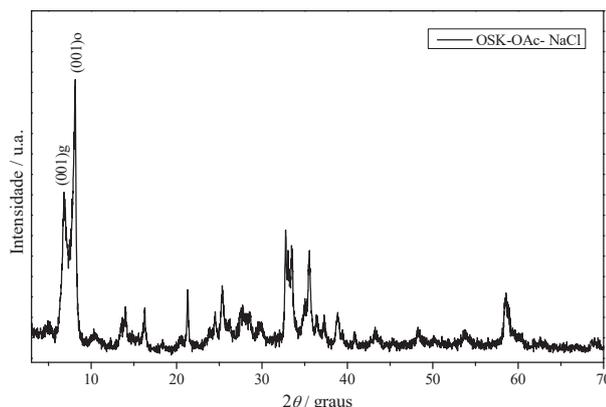
Esses difratogramas de raios X (**Figura 51**) mostram que os sólidos produzidos nas diferentes sínteses não apresentam diferença no espaçamento basal  $d_{\text{OSK-ZnO,(003)}} = d_{\text{OSK-OAc,(003)}} = 10,9 \text{ \AA}$ . Na literatura há relatos do espaçamento basal do hidroxissulfato de zinco, que é linearmente dependente do seu grau de hidratação.<sup>25,243</sup>

A fim de se obter outros materiais análogos à gordaíta e à osakaíta com diferentes metais de divalentes, esse mesmo método foi utilizado, com sulfatos de outros metais ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ), contudo, não foram obtidos resultados satisfatórios. Os produtos das reações ou não formaram sólidos lamelares ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) ou nem sequer formaram qualquer tipo de sólido ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ).

### 9.1. REAÇÃO DE INTERCONVERSÃO **OSK-OAc** → **GOR**

Uma amostra de OSK-OAc foi tratada com altas concentrações de NaCl dissolvido no meio de reação (em uma razão  $\text{Cl}^- / \text{OH}_2, \text{ ligada} = 13$ ), utilizando-se a metodologia descrita em §6.2, a fim de se estudar a possibilidade da reação  $\text{OSK} \rightarrow \text{GOR}$  com essas amostras (assunto discutido extensivamente em §8.2), na tentativa de se reproduzir o trabalho de Wang *et al.*<sup>11</sup> O difratograma do sólido obtido está representado na **Figura 52**. No difratograma se observa que o sólido resultante da reação mostra o aparecimento do pico referente ao espaçamento basal da gordaíta, com  $d = 13,0 \text{ \AA}$ , marcado com (001)g. Mesmo assim, se vê o pico referente aos planos basais da osakaíta ainda muito intensos, o que reflete na sua maior população quando comparada à gordaíta.

**Figura 52.** Difratoograma do produto de tratamento da OSK-OAc com altas concentrações de NaCl.



A tentativa de reprodução da metodologia utilizada na literatura então não foi bem sucedida (visto que no trabalho referência a osakaíta foi convertida quase completamente), embora tenha-se evidenciado a possibilidade de conversão da gordaíta a partir da osakaíta, pela intercalação de NaCl, o que não foi visto nas outras metodologias de conversão. Além da baixa espontaneidade da reação, como já discutido, alguns outros fatores podem ter influenciado a transformação incompleta da osakaíta em gordaíta. Pode-se citar por exemplo, o tamanho e a qualidade dos cristais de **OSK-OAc** que foram utilizados para a reação. Nesses sistemas, percebe-se a maior dificuldade de difusão das espécies para o interior dos cristais, através do espaço interlamelar (explicado em §2.1), fenômenos que são facilitados em partículas menores, que têm maior área exposta de superfícies não-basais dos cristais (010) e (100), por onde ocorre a entrada e saída de espécies químicas. Além disso, em amostras mais cristalinas e bem organizadas as reações se mostram ainda mais dificultadas por conta da movimentação das espécies já estabilizadas nas suas posições cristalográficas exatas — que, por definição, são as posições de menor energia — e para a sua retirada ou deslocamento é necessária uma energia ainda maior. A temperatura do meio poderia facilitar a reação impedida por esse fator, que favoreceria a agitação das espécies, e aumentaria sua difusibilidade dentro do cristal.

Os cristais utilizados de **OSK-OAc** mostraram-se muito cristalinos e partículas de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro, muito maiores que as utilizadas no trabalho referência, que, além de serem menores, também mostravam morfologia delaminada.

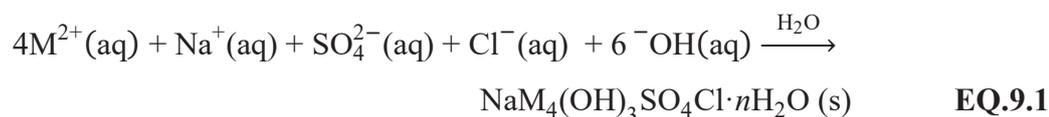
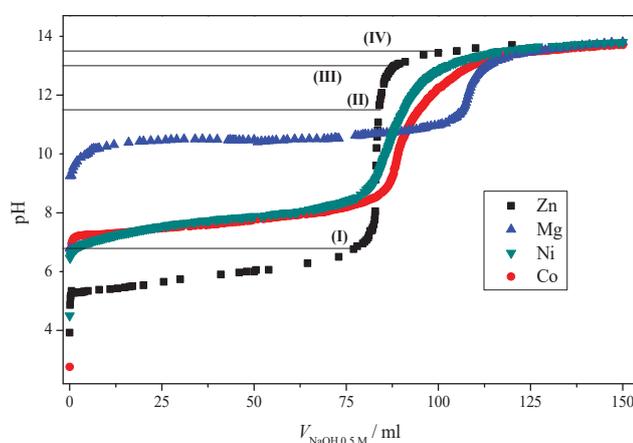
Esse raciocínio mostra que mesmo que a substância intercalante se mostre bastante quimicamente afim do material matriz, o que seria favorável do ponto de vista da termodinâmica de superfícies, a reação ocorre com dificuldade, o que pode ser justificada pelo ponto de vista da cinética química.

## 10. SÍNTESE DA GORDAÍTA PELA ADIÇÃO DE ÍONS HIDRÓXIDO

As sínteses por adição com hidróxido de sódio, além de ter se mostrado uma forma de se sintetizar minerais, também mostrou informações a respeito do comportamento dos sistemas em função do pH do meio. A **Figura 53** mostra as curvas de titulação referentes às sínteses realizadas com íons metálicos  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . Fez-se, também, a titulação com íons  $Mn^{2+}$ , mas o sistema se mostrou muito instável, variando muito o pH a cada gota adicionada de  $NaOH\ 0,5\ mol\cdot dm^{-3}$ .

Todas as curvas de titulação desse experimento mostram apenas uma inflexão na (**Figura 53**), sugerindo que há apenas uma reação química consumindo  $HO^-$ , representadas pela equação química **EQ.9.1**, onde  $M^{2+} = Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . Pode-se notar que a curva do produto de Zn é o que apresenta maior faixa de estabilidade frente ao pH, o que faz sentido visto que é o hidroxissulfato cloreto de mais fácil síntese — até então o único HSL com cloreto e sulfatos intercalados de síntese reportada.<sup>3-5,25,158</sup>

**Figura 53.** Curvas de titulação das soluções contendo metais com  $NaOH\ 0,5\ mol\cdot dm^{-3}$  a  $23\ ^\circ C$ .

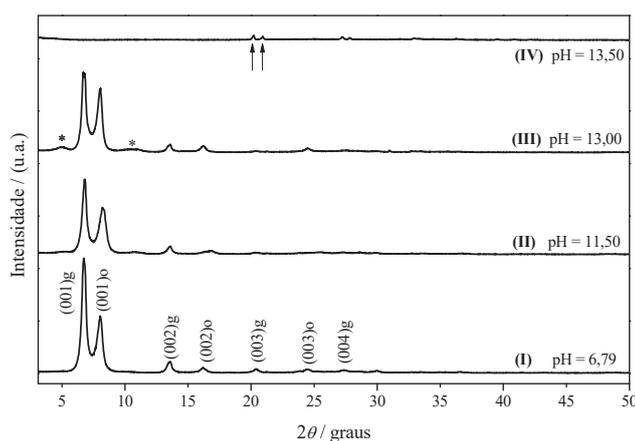


Ao longo da adição de  $NaOH$  na síntese com o  $Zn^{2+}$ , alíquotas da dispersão branca formada foram retiradas em diferentes valores de pH para se estudar a estrutura dos materiais em cada região da curva de titulação marcada na **Figura 53**, a fim de se estudar a estrutura cristalina do material formado antes da do ponto de inflexão (**I**), próximo ao ponto de inflexão (**II**), antes do pH se tornar constante novamente (**III**) e após a inflexão da curva (**VI**). Os

difratogramas de raios X dos sólidos dispersos nessas alíquotas retiradas da síntese são apresentados na **Figura 54**.

Observa-se que desde o início da inflexão da curva de titulação, alíquota **(I)** ( $\text{pH} \approx 6,79$ ) a síntese da **GOR-OH** mostra produtos com grande cristalinidade (picos estreitos e intensos), embora o método favoreça uma competição entre a formação de gordaíta e de osakaíta, visto a presença de ambos os picos basais (00 $l$ ). Essa competição é ainda maior quanto maior for o pH, mostrando até mesmo a equiparação de intensidades dos picos característicos dos dois materiais, em **(III)**. A tendência segue com o aumento do pH até o valor no qual ambas as fases cristalinas são destruídas, com pH entre 13,00 e 13,50, possivelmente devido à formação de zincatos solúveis **(IV)**.<sup>162</sup> Outra tendência que se percebe com o aumento do pH é o aparecimento de um pico bem pouco definido e intenso em regiões de baixo ângulo, se referindo a uma fase de 17,70 Å, que pode se tratar da fase de hidroxissulfato de zinco desconhecida, que foi discutida em §8.2.2. Esse sólido, formado em **(IV)**, em altos valores de pH, além de não mostrar mais os picos referentes aos hidroxissais, mostra também, dois picos de difração em  $2\theta \approx 20^\circ$ , marcados com setas na **Figura 54**. Esses picos se referem, respectivamente, a distâncias interplanares de 4,40 e de 4,24 Å, características da fase insolúvel de hidróxido de zinco  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ , a wulfingita.<sup>285</sup>

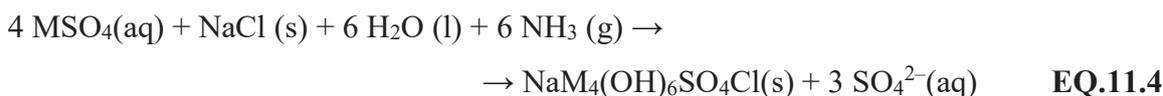
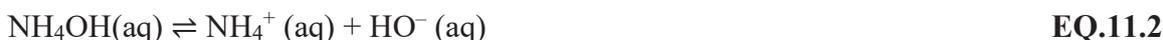
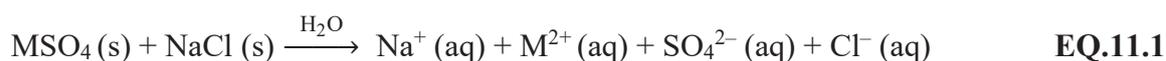
**Figura 54.** Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos nas alíquotas retiradas da titulação da solução com  $\text{Zn}^{2+}$  com  $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .



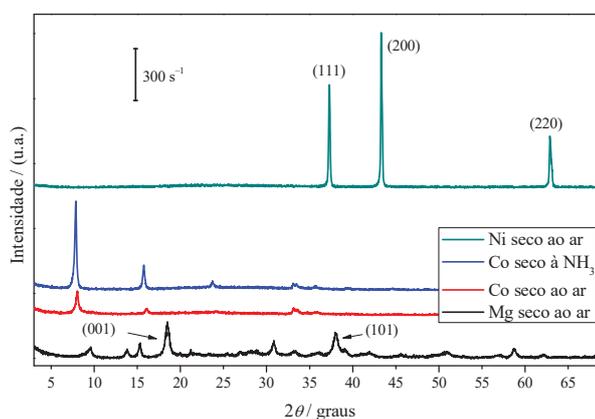
Tentou-se realizar as sínteses do **GOR-Ni**, **GOR-Co** e **GOR-Mg** por meio da adição de  $\text{NaOH}$ , seguindo o mesmo método, mas esses experimentos levaram à formação dos respectivos hidróxidos, mesmo considerando a alta concentração de íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  no meio (resultados não mostrados).

## 11. REAÇÕES PELO MÉTODO DE INTERDIFUSÃO DE AMÔNIA EM MEIO AQUOSO

Os métodos utilizados por de Haan<sup>159</sup> e Louër *et al.*<sup>160</sup> foram seguidos para se tentar sintetizar a gordaíta por interdifusão de amônia em meio aquoso. As reações que ocorrem nesse sistema podem ser representadas pelas equações químicas **EQ.11.1**, **EQ.11.2** e **EQ.11.3**, onde  $M = \text{Mg, Co e Ni}$ , resultando na reação global da **EQ.10.4**, como já discutido em §2.3.3. Esse sistema se mostra uma metodologia interessante para a formação lenta de  $\text{HO}^-$  no meio de reação, que tem o papel de formar os núcleos cristalinos dos hidróxidos dos íons metálicos em solução. Quanto menor a velocidade de formação de núcleos (proporcional à concentração do reagente limitante), maior a probabilidade de formação de um menor número de núcleos e de cristais de maior tamanho. Os sólidos formados foram caracterizados por PXRD (**Figura 55** e **Figura 56**).



**Figura 55.** Difractogramas de raios X dos sólidos formados pela reação de interdifusão de amônia em meio aquoso pelo método de de Haan.



Nesses difratogramas (**Figura 55**), é possível notar que as reações envolvendo íons  $\text{Mg}^{2+}$  levou à formação da brucita, com o pico basal (001), mostrando a distância basal característica de  $d_{(001)} = 4,77 \text{ \AA}$ , e o pico (101).<sup>286,287</sup> A reação com níquel levou à formação do  $\text{NiO}$ ,<sup>288,289</sup> o que mostra a facilidade de formação dessa espécie e ajuda a explicar a falha na síntese direta da gordaíta de níquel pela hidrólise do  $\text{NiO}$ , visto a grande estabilidade dessa espécie química mesmo em um ambiente altamente alcalino e em um meio de alta força iônica.

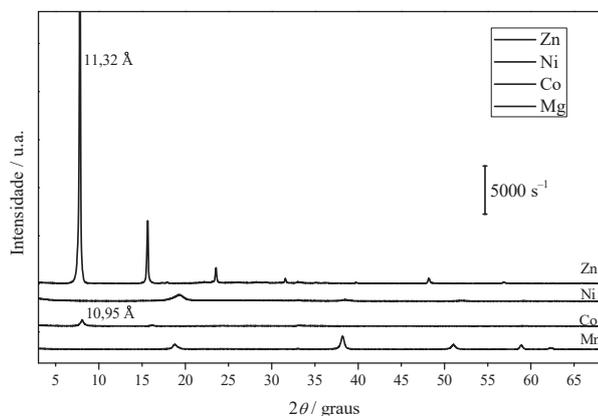
Os produtos de Co formaram um aparente material lamelar, com  $d_{(002)} = 11,25 \text{ \AA}$ . Conhecendo-se a química do cobalto, sabe-se que em meio aquoso a reação de oxidação  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  ocorre com certa facilidade.<sup>290-292</sup> Portanto, para se estudar o método de secagem fez-se a secagem ao ar e em atmosfera rica em  $\text{NH}_3$ . Pode-se perceber que o material seco em atmosfera de amônia mostrou picos de difração mais intensos.

Pode-se sugerir, ainda, que o  $\text{Co}^{2+}$  adicionado se oxide, ao longo do tempo de reação, em  $\text{Co}^{3+}$  espontaneamente na presença de um ambiente oxidante e na luz. O cobalto(III) formado, em presença de agentes complexantes, tal como a amônia, é ainda estabilizado, abaixando o potencial de redução padrão da reação, e tornando seu  $\Delta G$  menos negativo, portanto, tornando a reação de redução de volta ao estado de oxidação 2+ menos provável.<sup>257</sup> A presença de ambas as espécies cobalto(II) e cobalto(III) em um ambiente rico em  $\text{HO}^-$  favorece a formação do hidróxido duplo lamelar homometálico, do qual pode-se tratar o sólido formado.

A reação contendo  $\text{Zn}^{2+}$ , por sua vez, não levou à formação de sólido.

Os difratogramas da **Figura 56** mostram que, da mesma forma, a reação pelo método de Louër envolvendo o Mg levou à formação do seu hidróxido, de fase semelhante ao produto do método de de Haan,<sup>159</sup> mesmo com a menor concentração de amônia. A reação com Co levou à formação de um material lamelar com  $d = 10,95 \text{ \AA}$ , distância basal menor que o produto de cobalto obtido pelo método de de Haan, embora este também se mostre muito pouco cristalino. Em sua tese, defendida no departamento de química da UFPR, Machado descreve uma metodologia de interdifusão de amônia semelhante para a síntese de hidroxinitrato de cobalto, conseguindo obter uma mistura de fases  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  intercalada com  $\text{NO}_3^-$  (HDL homometálico) e a fase  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ , contudo, seus resultados não vão ao encontro do produzido nas reações deste trabalho, mesmo com metodologia diferente.<sup>293</sup>

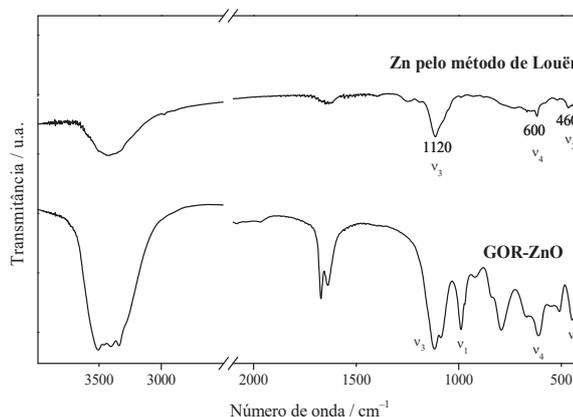
**Figura 56.** Difratogramas de raios X dos sólidos formados pela reação de interdifusão de amônia em meio aquoso pelo método de Louër.



A reação com íons  $\text{Ni}^{2+}$  não levou à formação do óxido, mas ao  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ , com baixa cristalinidade. O hidróxido lamelar de níquel aparece frequentemente nas fases  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  (com moléculas de água intercaladas) e  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ , sendo aquela instável em meios alcalinos e convertendo-se na fase  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  via mecanismo de dissolução-precipitação,<sup>294–297</sup> contudo, visto a alta concentração de íons presente no meio, é de se esperar que esse mecanismo não ocorra, e que a síntese do hidróxido de níquel via interdifusão de amônia leve à formação direta da fase  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ .

Pelo método de Louër, a síntese com Zn levou à formação de um material lamelar com distância basal, referente ao pico de terceira ordem,  $d = 11,32 \text{ \AA}$  (**Figura 56**). Esse valor de  $d$  não é conhecido em nenhum material análogo à gordaíta esperado, devendo, este, ser melhor analisado por outras técnicas de caracterização. O espectro de FTIR do produto da síntese com Zn (**Figura 57**) mostra a existência de vibrações características da gordaíta.

**Figura 57.** Comparação dos espectros de FTIR da GOR-ZnO e do produto de Zn formado pelo método de Louër de interdifusão de amônia em meio aquoso.



Além da banda ampla na região de grandes números de onda, referente às vibrações do tipo  $\nu(\text{O-H})$ , o sólido também mostrou bandas de transição vibracional em 1120, 600 e 460  $\text{cm}^{-1}$ , referentes às vibrações  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  do ânion sulfato (**Figura 45 e Tabela 13**), já bem detalhadas em §9, que evidencia a presença do ânion sulfato no material. Não se vê a transição vibracional  $\nu_1$ , que se trata da vibração totalmente simétrica do sulfato, que é inativa no FTIR por possuir momento de dipolo de transição nulo —  $\Delta\vec{\mu} = \vec{0}$ . Isso pode significar que o sulfato presente no sólido está, pelo menos em parte, livre, em simetria  $T_d$ , e não em  $C_{3v}$ , como se seria esperado para o hidroxissulfato de zinco, estando ele, portanto, intercalado no espaço interlamelar, e não ancorado à lamela. Ainda se percebe a falta de degenerescência no modo de vibração  $\nu_3$ , o que demonstra que ainda há sulfato em simetria  $C_{3v}$ , mesmo que a transição completamente simétrica não seja vista, além disso, a banda atribuída a  $\nu_2$ , que também é inativa no FTIR quando completamente simétrica, também é reportada.

Com esses resultados, pode-se concluir que a metodologia empregando a interdifusão de amônia no meio de reação não é apropriada para a obtenção de amostras puras dos hidroxissais do tipo gordaíta de zinco, assim como seus análogos de metais divalentes.

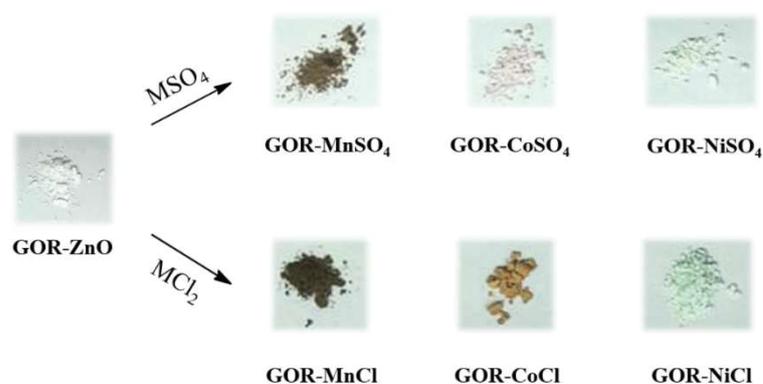
## 12. REAÇÕES DIADOCHY

Visto que, na busca de se mimetizar a cobaltogordaíta, as tentativas de sínteses diretas de HSLs tanto do tipo gordaíta quanto do tipo osakaíta com outros metais bivalentes não levaram a resultados satisfatórios por meio das diferentes metodologias estudadas, tentou-se obter essas estruturas cristalinas análogas por meio da reação de estado sólido, com a substituição isomórfica no domínio intralamelar de um cristal já previamente formado, pela reação conhecida como processo diadochy.

### 12.1. REAÇÕES DIADOCHY DA GORDAÍTA COM METAIS DE TRANSIÇÃO DIVALENTES

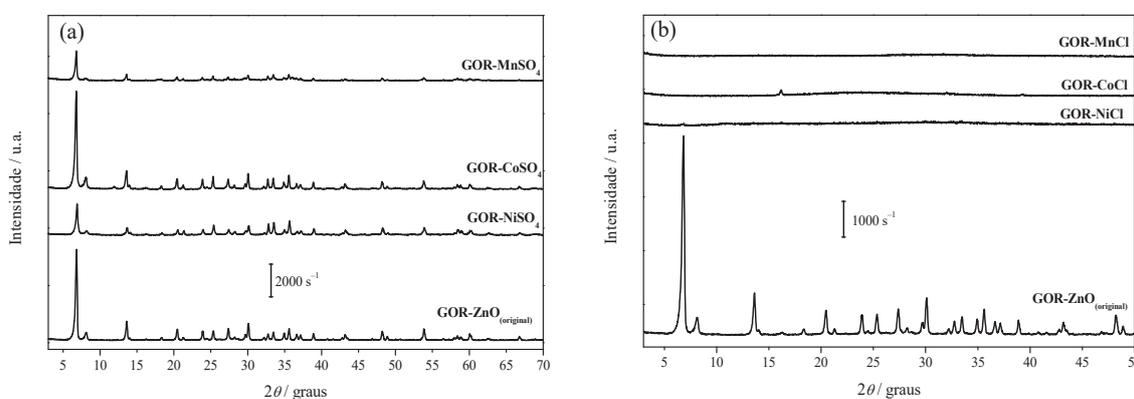
As reações diadochy, com a **GOR-ZnO** como material de partida, com a presença de diferentes metais levou à transformação do pó originalmente branco a produtos coloridos, com as cores características das soluções aquosas com íons dos metais de tratamento. As reações de substituição levaram à mudança da cor do sólido original, de cor branca, a sólidos de diferentes cores, como mostrado na **Figura 58**. Nela, pode-se ver que os produtos diadochy com sais de sulfato adquiriram cores diferentes dos produtos utilizando sais de cloreto, sendo a **GOR-MnSO<sub>4</sub>** marrom clara, a **GOR-CoSO<sub>4</sub>**, rosada, a **GOR-NiSO<sub>4</sub>**, verde (quase branca, cor bem fraca), a **GOR-MnCl** se mostrou marrom escura, a **GOR-CoCl**, laranja escura e a **GOR-NiCl** adquiriu uma cor esverdeada mais evidente.

**Figura 58.** Fotografias dos sólidos produzidos no tratamento da GOR-ZnO na reação diadochy com sais de sulfato e sais de cloreto como fontes dos metais substituintes.



Fez-se o procedimento de troca empregando-se como fonte de metais bivalentes ambos os sais de cloreto e de sulfato desses metais, considerando a presença de ambos os ânions na composição do material original, a fim de se estudar se a presença de excessos desses ânions levaria a alguma diferença no produto final. Os pares diadóchicos utilizados foram, para a gordaíta, Zn/Ni, Zn/Co e Zn/Mn. Os difratogramas dos produtos estão dispostos na **Figura 59**. Nota-se nesses difratogramas da **Figura 59a** que os produtos diadóchy de origem de sulfato mantêm a estrutura cristalina do material de origem, com picos de mesma intensidade ou menos intensos que o original provavelmente por conta do regime de agitação magnética.

**Figura 59.** Difratogramas de raios X dos produtos diadóchy com gordaíta, utilizando sais de sulfato **(a)** e cloreto **(b)** como fontes dos metais substituintes.



Os produtos da reação diadóchy da gordaíta com os sais de sulfato como fonte dos metais de transição (**Figura 59a**) mostram o mesmo valor de parâmetro de rede basal  $c$ , calculado pela distância basal no terceiro pico de difração  $d_{003} = 12,97 \text{ \AA}$ , valor característico para a gordaíta. Isso prova que, se evidenciada por outras técnicas analíticas, além da cor adquirida o produto diadóchy das reações com os sulfatos dos metais bivalentes mostra seu caráter de substituição *isomórfica* no domínio intralamelar, portanto sem a modificação da estrutura cristalina original.

Os produtos de troca cujas fontes de metais divalente foram os sais de cloreto, contudo, não mostraram esse caráter isomórfico de transformação. Os difratogramas da **Figura 59b** mostram que a substituição levou à destruição da estrutura cristalina. Isso sugere que a grande quantidade de cloreto no ambiente de reação atua sobre a estrutura cristalina dos HSLs do tipo gordaíta. Deve-se ter em mente que as trocas utilizando os sais de sulfato também tinham alta concentração de  $\text{Cl}^-$  em solução, oriundos do  $\text{NaCl}$  adicionado para se evitar a intercalação dos cátions substituintes. Portanto, pode-se sugerir que tanto a concentração muito alta de cloreto,

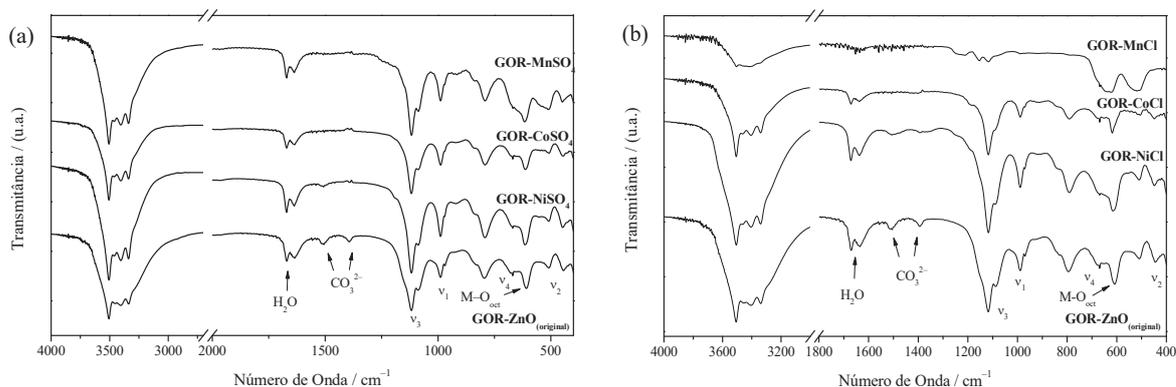
quanto a ausência de sulfato em uma alta concentração de cloreto possa estar relacionada com a destruição dos cristais.

Embora a reação de substituição isomórfica implique a substituição sem modificação da estrutura cristalina, isso não exclui a possibilidade de mudanças nos parâmetros de rede dos cristais, visto que a estrutura cristalina está diretamente relacionada à composição do cristal. Contudo, os pares diadóchicos utilizados nessas trocas envolvem metais cujos raios são tão semelhantes que não envolvem mudanças significativas o suficiente na estrutura cristalina. Os diferentes raios iônicos dos metais envolvidos (**Tabela 4**), que poderiam modificar os parâmetros geométricos do cristal (como os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ ), são semelhantes o suficiente para que não sejam detectadas variações no cristal.<sup>163,298</sup>

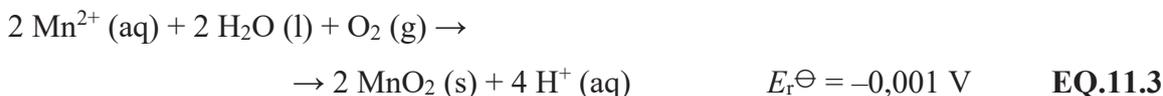
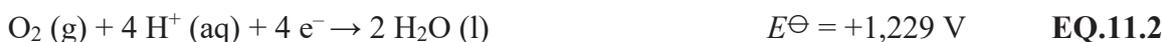
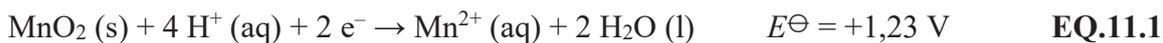
Os espectros de FTIR presentes na **Figura 60**, contudo, mostram que as naturezas das ligações químicas dos produtos de substituição de ambas as fontes dos metais bivalentes — sais de sulfato e cloreto — são iguais. Isso sugere que, de fato, há a substituição de íons  $Zn^{2+}$  dos interstícios do domínio intralamelar pelos metais  $M^{2+}$  de substituição não modificando a estrutura do material, visto que não são vistas diferenças nos seus espectros vibracionais (com exceção da reação utilizando  $MnCl_2$ ), contudo, no caso das amostras tratadas com sais de cloreto, a organização dessas lamelas em um cristal se mostra impossibilitada na presença de altas concentrações de  $Cl^-$ , o que leva aos materiais amorfo da **Figura 60b**.

Com exceção da amostra **GOR-MnCl**, todos espectros da **Figura 60** mostram os modos de vibração característicos ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$ ) do íon sulfato ancorado à estrutura lamelar em simetria  $C_{3v}$ .<sup>25</sup> Essas bandas se confundem com as bandas relacionadas à vibrações M–O dos octaedros do HSL. É de se esperar que haja modos vibracionais diferentes relacionados às ligações M–Cl, no ambiente de simetria  $C_{3v}$  do sítio tetraédrico. A atribuição inequívoca dessas bandas se mostra, contudo, difícil.<sup>190</sup> As bandas perto de 1398 e 1508  $cm^{-1}$  se referem à presença de carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) na amostra,<sup>270,273,299,300</sup> que, ao pH de síntese (neutro) já pode se dissolver em soluções aquosas a partir do  $CO_2$  atmosférico.<sup>301</sup> Como não é vista a intercalação dessa espécie nos difratogramas de raios X, pode-se concluir que esses ânions estão apenas adsorvidos nas superfícies das partículas. A banda dobrada na região próxima de 1650  $cm^{-1}$  se refere às vibrações das moléculas de água intercaladas, como pode ser visto mais detalhadamente discutido em §9.

**Figura 60.** Espectros de FTIR dos produtos diadochy com a gordaíta utilizando sulfatos (a) e cloretos (b) como fontes dos metais substitutos.



Os espectros de FTIR da reação diadochy da amostra de **GOR-MnCl** mostrou que a síntese levou a um produto diferente. Nele, as bandas características das vibrações envolvendo o ânion sulfato ( $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  e  $v_4$ ) desapareceram, e duas bandas nas regiões de 644 e 525  $\text{cm}^{-1}$  apareceram, regiões estas, que podem ser relacionadas às ligações Mn–O do óxido de manganês(IV), que se mostram ativas tanto no FTIR quanto no Raman.<sup>302–305</sup> As vibrações encontradas se referem principalmente às vibrações da rede tridimensional de octaedros do tipo  $\text{MnO}_6$  no  $\alpha\text{-MnO}_2$ , sendo que suas outras transições vibracionais — que podem ser utilizadas para diferenciar outras espécies desta fase, que é na verdade um grupo que contém minerais — ocorrem em regiões muito menos energéticas. As transições visualizadas se referem a vibrações totalmente simétricas  $A_g$  dos octaedros formados por  $\text{MnO}_6$ , que pertencem ao grupo de ponto  $C_{4h}$ .<sup>304</sup> Ambos os espectros de FTIR dos produtos do tratamento da gordaíta com sais de manganês na **Figura 60**, tanto o **GOR-MnSO<sub>4</sub>** quanto o **GOR-MnCl**, mostram essas bandas características do óxido. Contudo, ainda é possível se notar que o sólido **GOR-MnSO<sub>4</sub>**, embora apresente as bandas em 644 e 525  $\text{cm}^{-1}$ , também continua apresentando as transições vibracionais conhecidas da gordaíta, que podem ser comparadas com o espectro da **GOR-ZnO** original, o que sugere que se trata de uma mistura de fases de  $\text{MnO}_2$  com uma fase de gordaíta, como visto nos difratogramas de raios X da **Figura 59**. Essas análises, contudo, não comprovam o sucesso da reação diadochy, pois não se pode ter certeza de que todo o  $\text{Mn}^{2+}$  proveniente do sulfato adicionado foi oxidado a  $\text{Mn}^{4+}$ , ou se pode ter havido a incorporação das espécies divalentes de manganês antes da sua conversão em óxido. A semirreação de oxidação do  $\text{Mn}^{2+}$  em meios ácidos se dá pela **EQ.11.1**, que tem potencial padrão de redução  $E^\ominus$  positivo. Em presença de oxigênio gasoso dissolvido no meio de reação, pode ser possível que a reação de oxirredução ocorra, visto a tendência do  $\text{O}_2$  de se reduzir à água (**EQ.11.2**).<sup>257</sup>

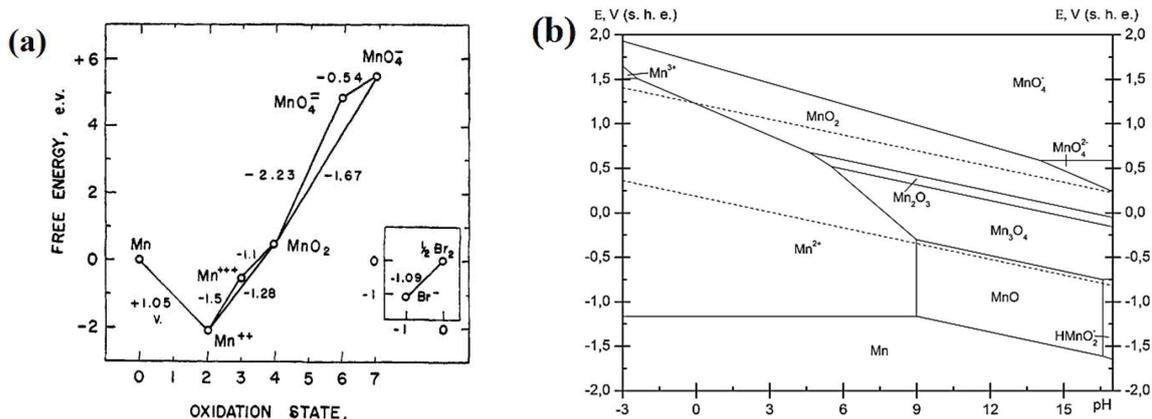


Em termos de energia de Gibbs da reação global (EQ.11.3), calculável pela lei de Faraday (E.11.1), onde  $v_e$  é o número de elétrons envolvidos na reação e  $F$  é a constante de Faraday) a reação global de oxirredução mostra um  $\Delta_r G^\ominus > 0$ , não-espontâneo, contudo próximo de 0. Como o experimento não se encontrava no estado padrão, e pôde-se notar a formação de  $\text{MnO}_2$ , acredita-se que haja um equilíbrio entre os compostos ( $\Delta_r G = 0$ ).

$$\Delta_r G = -v_e F E_r^\ominus \quad \text{E.11.1}$$

De fato, na condição de pH onde a reação se deu, *ca.* 6,00, a espécie mais estável do Mn é o manganês(II), como estudado por Frost, ao desenvolver seu “diagrama de Frost” (Figura 61).

Figura 61. Diagramas de Frost<sup>a</sup> em meio ácido (a) e de Pourbaix<sup>b</sup> com  $a_{\text{Mn}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em água (b).

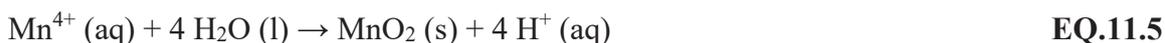


<sup>a</sup>Adaptado de Frost.<sup>306</sup>

<sup>b</sup>Adaptado de Nikolaychuk.<sup>307</sup>

Ainda assim, é frequentemente reportada a formação de  $\text{MnO}_2$  em sistemas envolvendo íons manganês(II) e estado sólido, frequentemente comentado como um processo complicado e de entendimento ainda incompleto.<sup>308,309</sup> Percebe-se, porém, a oxidação espontânea do  $\text{Mn}^{2+}$

em presença de sólidos a  $\text{Mn}^{3+}$  na forma de  $\gamma\text{-MnOOH}$  em meio aquoso. O  $\text{Mn}^{3+}$ ,<sup>310</sup> por sua vez se mostra bastante instável nesse meio, sofrendo então a reação de desproporcionamento a  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , sendo este rapidamente convertido no óxido sólido em meio aquoso, como mostrado nas **EQ.11.4** e **EQ.11.5**.<sup>309,311</sup>



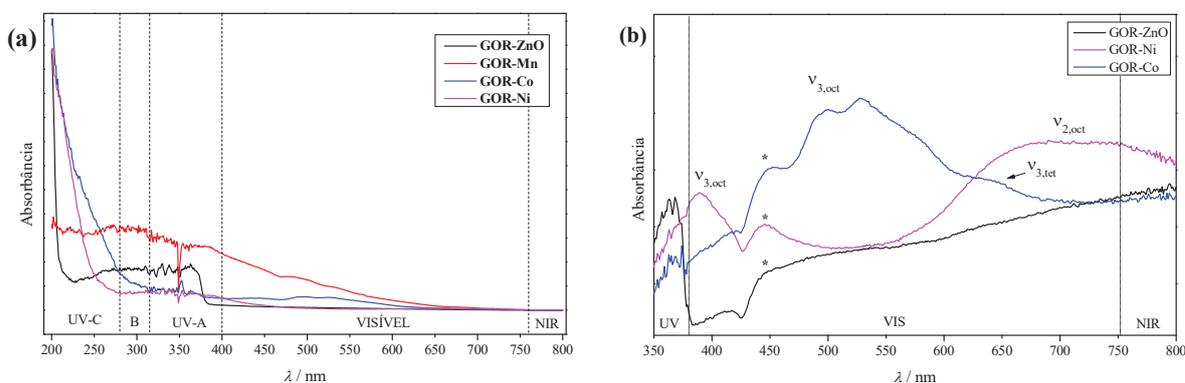
De acordo com esses mecanismos, acredita-se que a formação vista do  $\text{MnO}_2$  se dá por conta da oxidação do manganês(II) a manganês(III), seguida do desproporcionamento deste à formação de manganês(IV) sólido e restituição do manganês(II), que será posteriormente oxidado.

Pelo fato de apenas as trocas com  $\text{SO}_4^{2-}$  formarem produtos cristalinos, apenas estes foram caracterizados por outras técnicas analíticas, então as amostras **GOR-MSO<sub>4</sub>** se chamam, a partir de agora **GOR-M** apenas, onde M se refere ao metal substituinte da reação diadochy.

Uma das evidências da presença dos átomos de Ni, Co e Mn nos pós resultantes das reações é a cor que eles adquiriram (**Figura 58**). Os produtos da substituição com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  se mostraram verdes e rosados respectivamente — cores semelhantes às das resultantes das interações dos aquacomplexos octaédricos  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  com a luz visível —, enquanto o produto de substituição com  $\text{Mn}^{2+}$  não seguiu essa tendência de se comportar como cátion livre se tornou marrom, o que é a cor característica em materiais lamelares contendo  $\text{Mn}^{2+}$  no domínio interlamelar de geometria octaédrica, como o mineral shigaíta<sup>312</sup>, com prováveis absorções eletrônicas envolvendo transições de transferência de carga entre ligantes e o manganês,<sup>313,314</sup> embora essa coloração também possam ser atribuídas às transições eletrônicas entre os orbitais  $d$  de simetria  $t_{2g}$  e  $e_g$  das espécies de  $\text{Mn}^{4+}$  presentes no  $\text{MnO}_2$ <sup>304,315–317</sup> (que têm configuração eletrônica  $d^3$ , atuando de forma semelhante aos íons  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $d^7$ , como visto e discutido em §4) que pôde ter sido formado durante a reação. Isso corrobora a sugestão que surge ao se analisar o espectro de FTIR da **Figura 60**, de que houve a formação de óxido de manganês tratando-se a gordaíta nas reações diadochy com  $\text{Mn}^{2+}$ , tanto com seus sais de sulfato quanto de cloreto.

Os espectros eletrônicos de DR-UV/VIS/NIR estão dispostos na **Figura 62**.

**Figura 62.** Espectros de DR-UV/VIS/NIR para os produtos da reação diadochy da gordaíta com metais bivalentes (a) e foco em relação aos sólidos GOR-ZnO, GOR-Co e GOR-Ni (b).

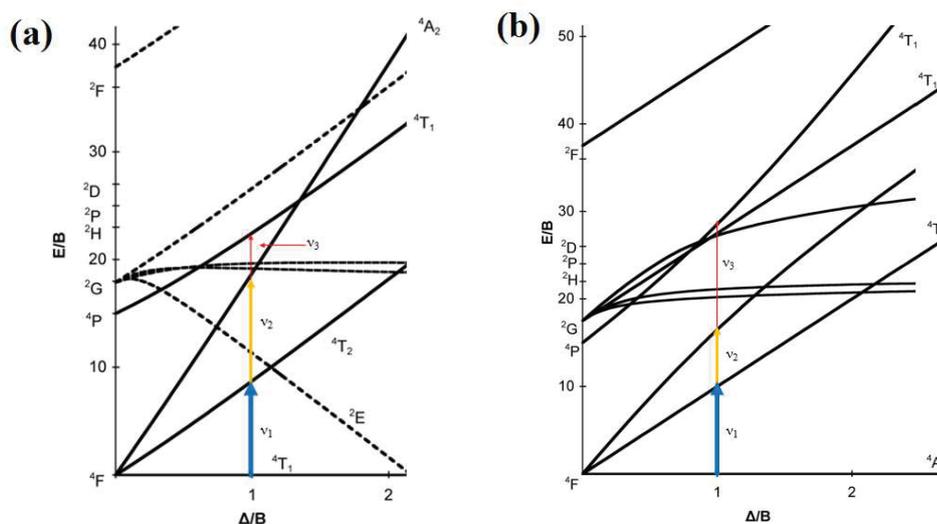


Esses espectros mostram que os produtos de substituição isomórfica apresentam transições eletrônicas diferentes do material lamelar original na região entre 200 e 800 nm. A **GOR-Mn**, produto de substituição de  $\text{Mn}^{2+}$ , foi o que mostrou maior diferença, que é refletido na sua cor marrom, com alta absorção em diferentes comprimentos de onda na faixa do visível. Isso pode estar associado à presença do óxido de manganês(IV). Contudo, a existência na natureza do mineral shigaíta — um HDL que contém espécies  $\text{Mn}^{2+}$  nos sítios octaédricos no domínio intralamelar e que apresenta cor marrom — reforça a sugestão de que o íon  $\text{Mn}^{2+}$  possa ter substituído o  $\text{Zn}^{2+}$ , o que resultaria em um sólido marrom, e que portanto apresentaria uma alta absorção no visível. Sugere-se então, que seu espectro mostrado na **Figura 62a** poderia se tratar de mistura de hidroxissal com óxido de manganês, ambas as espécies com alta absorção de radiação na região do visível.

Os produtos do processo diadochy com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , cujos espectros eletrônicos podem ser vistos com mais detalhes na **Figura 62b**, mostraram bandas de absorção de caráter mais discreto — menos largo — e menos intenso. Os ambientes químicos dos octaedros  $\text{M}(\text{OH})_6$  que compõem as lamelas dos HSLs apresentam estado de *spin* alto, considerando que o ligante  $\text{OH}^-$  é um ligante de campo mais fraco que a água na série espectroquímica.<sup>318</sup> No produto diadochy **GOR-Co**, contendo cobalto(II) há, portanto, um sistema de *spin* alto de configuração eletrônica  $d^7$ , e estado fundamental  $^4F$ , cujos compostos octaédricos e pseudooctaédricos exibem geralmente três transições eletrônicas permitidas<sup>319</sup> características:  $^4T_{2g} \leftarrow ^4T_{1g}$  ( $\nu_{1,\text{oct}}$ ),  $^4A_{2g} \leftarrow ^4T_{1g}$  ( $\nu_{2,\text{oct}}$ , pouco intensa, raramente observada inequivocadamente) e  $^4T_{1g}(P) \leftarrow ^4T_{1g}$  ( $\nu_{3,\text{oct}}$ ). Contudo, em espectros com esse tipo de sistema é comum encontrar bandas relacionadas a transições proibidas por *spin* a estados dupletos originários de  $^2G$  e  $^2H$ , acoplamento *spin*-órbita, e acoplamentos vibrônicos devido a abaixamentos simetria (presentes nesse sistema pseudooctaédrico), o que faz com que a análise desse sistema seja um tanto dificultada. Além

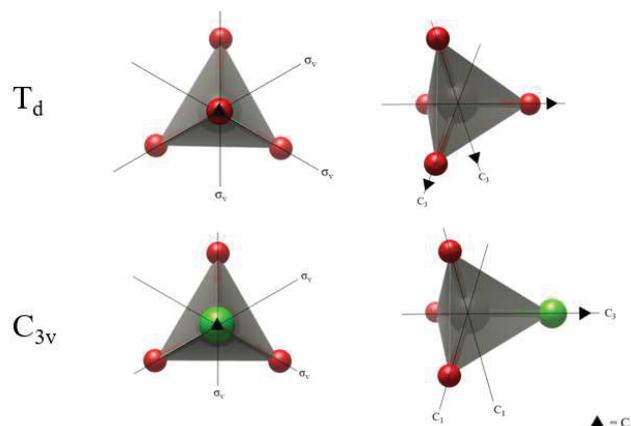
disso, o fato de o cobalto(II) ser paramagnético permite ao aparecimento de bandas permitidas devido ao seu dipolo magnético.<sup>210</sup> As transições eletrônicas para o cobalto nesses ambientes de coordenação podem ser vistas nos diagramas de Tanabe-Sugano da **Figura 63**. Os diagramas na íntegra se encontram no **Anexo V**.

**Figura 63.** Diagramas de Tanabe-Sugano em regiões de campo fraco para os ambientes de coordenação de um íon de configuração  $d^7$  em simetrias octaédrica **(a)** e tetraédrica **(b)** com as transições eletrônicas permitidas por *spin*.



Para o cobalto em sistemas tetraédricos — geralmente caracterizados pelas cores verde ou azul, mas também apresentando cor rosa, em função do ligante — também espera-se três transições eletrônicas características:  ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$  ( $\nu_{1,\text{tet}}$ ) e  ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$  ( $\nu_{2,\text{tet}}$ ) na região do NIR e  ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$  ( $\nu_{3,\text{tet}}$ ), na região do visível, e são tão características que são utilizadas para se distinguir derivados de cobalto(II) tetraédricos e octaédricos.<sup>190</sup> Há, além dessas, na faixa do visível, várias transições de quartetos e dubletos proibidas por *spin* que interagem com a banda de *spin* permitido no visível, como detalhado por Hollebne e Stillman<sup>320</sup>. O ambiente químico no qual o sítio metálico tetraédrico aparece nos hidroxissais lamelares apresenta simetria  $C_{3v}$ , devido ao ligante L variável na fórmula  ${}^{\text{tet}}M(\text{OH})_3L$ , onde  $L = \text{OH}_2, \text{Cl}$  (**Figura 64**). A diminuição de simetria leva as transições a  ${}^4T_2$  a se alargarem e se dividirem aos estados  ${}^4E + {}^4A_2$ , como já discutido anteriormente para os níveis de energia vibracionais de moléculas de simetria tetraédrica (**Figura 48**).

**Figura 64.** Representação esquemática do sítio tetraédrico, demonstrando sua simetria  $C_{3v}$  devido ao ligante  $Cl^-$  com seus elementos de simetria.



A diminuição de simetria também leva a permitir divisões de tripletos a multipletos. Todos esses efeitos complicam a análise do espectro eletrônico. A fase  $\beta$  do  $Co(OH)_2$ , livre de sítios tetraédricos e formada por lamelas do tipo brucita apresenta bandas em menores comprimentos de onda, com máximo em 470 nm.<sup>321</sup> Já a fase  $\alpha$ , com lamelas do tipo hidrozincita, com sítios octaédricos e tetraédricos,<sup>190</sup> percebe-se o aparecimento de bandas em valores maiores de comprimento de onda (menores energias), com pico em 620 nm ( $\nu_{3,tet}$ ).<sup>322</sup> Isso vai ao encontro dos resultados de Markova e Yanush,<sup>322</sup> que estudaram complexos octaédricos e tetraédricos de cobalto, e também corrobora os resultados da teoria do campo ligante  $\Delta_T < \Delta_O$ . Vale lembrar que na gordaíta há a presença tanto de sítios de simetria tanto  $O_h$  quanto  $T_d$ , nos quais os íons  $Zn^{2+}$  seriam passíveis de substituição pelos  $Co^{2+}$  na reação diadochy, o que levaria à formação, da cobaltogordaíta sintética em um processo diadochy de substituição isomórfica completa.

Embora a cobaltogordaíta apresente cor avermelhada, tal como a cor obtida no processo diadochy com a gordaíta, é de se esperar que o cobalto(II) presente nos sítios tetraédricos não absorva radiação na mesma região do  $^{oct}Co^{2+}$ , visto que o efeito do campo cristalino tetraédrico desdobra os orbitais  $d$  de maneira diferente da vista em simetrias octaédricas, resultando geralmente em campos mais fracos, *i.e.*,  $\Delta_T < \Delta_O$ . Como a energia absorvida nas transições eletrônicas de compostos de coordenação com íons metálicos é dependente da força do campo cristalino,  $\Delta$ , tem-se que as energias dos fótons absorvidos sejam descritos pela equação E.11.2, onde  $\nu$  é a frequência do fóton absorvido e  $h$ , a constante de Plank.

$$E = h\nu = \Delta$$

**E.11.2**

Essa equação mostra que quanto maior a força do campo cristalino, maior a energia do fóton absorvido em uma transição eletrônica  $d-d$ . Em interações dos compostos coloridos com a luz visível, nos quais os fótons absorvidos têm comprimentos de onda dentro da faixa do visível, campos cristalinos fortes se referem a absorções de fótons de mais alta energia, enquanto campos fracos promovem absorções de fótons de baixa energia:

$$\Delta_O > \Delta_T$$

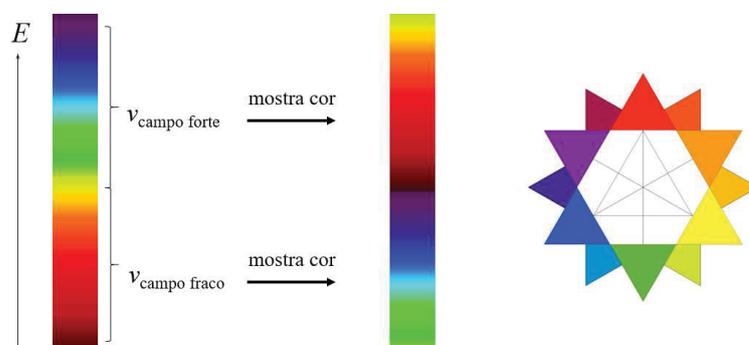
$$h\nu_O > h\nu_T$$

$$\nu_O > \nu_T \quad \blacksquare$$

Em termos práticos, pode-se utilizar o “círculo cromático”, ou o esquema de cores complementares (**Figura 65**) para se estimar a cor de um composto que absorve algum fóton do visível e vice-versa. Pode-se perceber que compostos de coordenação de campo mais forte, como os compostos de cobalto em simetria octaédrica apresentam coloração avermelhada por absorver fótons em regiões mais energéticas, enquanto compostos tetraédricos de cobalto, *e.g.*  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , mostram-se azuis por conta de sua absorção de fótons em regiões pouco energéticas do espectro visível.<sup>199</sup> Neste caso, contudo, tem-se além do campo tetraédrico fraco, o papel do ligante clorido, que é um ligante de campo fraco, que enfraquece ainda mais o efeito do campo nos desdobramentos dos orbitais  $d$  do cobalto(II).<sup>257</sup>

Ainda assim, espera-se que a cobaltogordaíta apresente uma cor resultante da mistura entre o vermelho devido aos sítios octaédricos, e uma outra cor devido à absorção de fótons pelos sítios tetraédricos.

**Figura 65.** Relação de comprimentos de onda absorvidos por compostos coloridos e sua coloração observada, de acordo com o “círculo cromático”, com a relação entre as cores complementares em cada extremidade do triângulo.

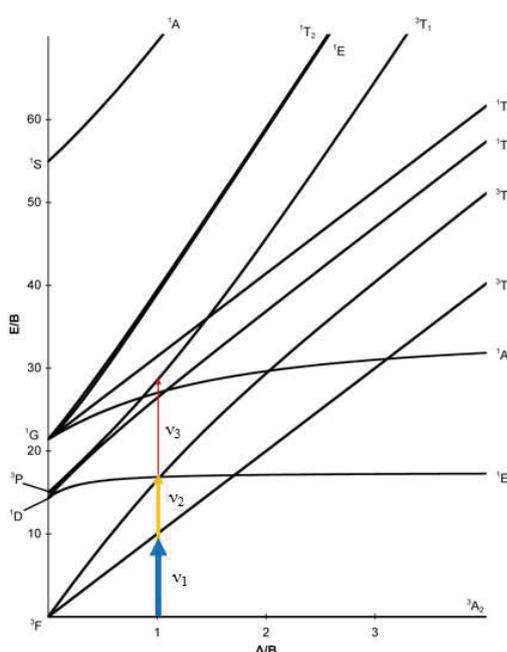


Além dessas considerações, no ambiente de coordenação tetraédrico tanto os orbitais  $d$  triplamente degenerados quanto os orbitais  $p$  se mostram com a mesma simetria  $T_2$ , o que

permite que eles se misturem, tornando as transições  $d-d$  em campos tetraédricos com um caráter de “pureza  $d$ ” menor que as transições em campos octaédricos cujas transições  $d-d$  são muito mais puras, visto que nesta simetria os orbitais  $d$  são  $T_{2g}$ , e os orbitais  $p$ ,  $T_{1u}$  e não podem se misturar. Essas transições  $d-d$  são proibidas por Laporte, enquanto nos tetraedros elas se mostram “menos proibidas”, exibindo frequentemente bandas bem mais intensas nos espectros eletrônicos — o que não é visto no caso da **GOR-Co**. Pode-se concluir, portanto, que os íons  $\text{Co}^{2+}$  substituintes ocupam preferencialmente os sítios octaédricos do material lamelar.

Para o níquel(II) na **GOR-Ni**, o sistema octaédrico (e pseudooctaédrico) apresenta transições permitidas por  $spin$   ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$  ( $\nu_{1,\text{oct}}$  de 1500 a 750 nm, abaixo do NIR mostrado no espectro) e  ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  ( $\nu_{2,\text{oct}}$  de 900 a 500 nm) e  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$  ( $\nu_{3,\text{oct}}$  de 520 a 370 nm). No espectro da **Figura 62**, ainda se vê o fenômeno do acoplamento  $spin$ -órbita, que resulta no alargamento da banda  $\nu_{2,\text{oct}}$ , por conta da proximidade entre os estados  ${}^1E_g(D)$ , e  ${}^3T_{1g}(F)$ , que leva a uma mistura dos estados eletrônicos quando em ambientes de coordenação de campo fraco, como é o caso do material estudado.<sup>210</sup> Isso pode ser visto no diagrama de Tanabe-Sugano da **Figura 66**, em  $\Delta/B \approx 1$ .<sup>211,257,279</sup> No espectro não se vê outras bandas de absorção na região do visível, o que é uma evidência de que não há átomos de níquel em configurações eletrônicas e geometrias além das estudadas — *e.g.*  $\text{Ni}^{2+}$  em simetria tetraédrica no ambiente  $\text{Ni}(\text{OH})_4\text{Cl}$  tal como fazem o  $\text{Zn}^{2+}$  e o  $\text{Co}^{2+}$ .

**Figura 66.** Diagrama de Tanabe-Sugano (a) e diagrama de correlação (b) para o íon de configuração  $d^8$ , com as transições eletrônicas possíveis e suas atribuições.

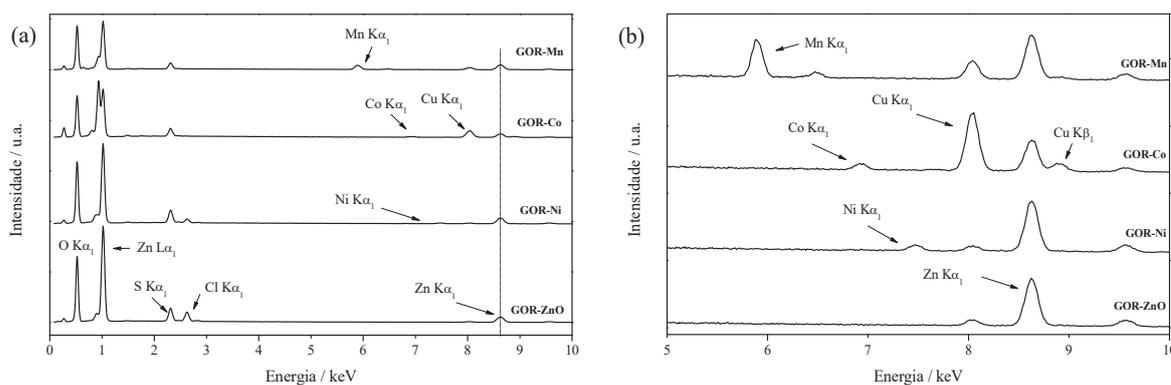


As bandas em 445 nm (marcadas com asterisco na **Figura 62**) ocorrem nos espectros contendo  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , assim como no espectro contendo  $\text{Zn}^{2+}$ . Embora já tenha sido reportada uma banda (não atribuída) nesse comprimento de onda em hidróxidos lamelares de níquel, sugere-se que o aparecimento dessas bandas nos materiais esteja relacionado com a manutenção da estrutura original de zinco. As bandas na região do UV se referem a processos de transferência de carga, semelhantes aos efeitos de aquacomplexos desses metais. Isso, somado à proximidade dos ligantes hidróxido e água na série espectroquímica,<sup>257,318</sup> pode-se concluir que a química de coordenação dos íons metálicos com os ânions hidróxido é semelhante à sua química de coordenação em complexos hexa-água, e pode-se, com isso, confirmar a sua localização nos ambiente octaédrico nas lamelas do HSL, visto que o comportamento dos sólidos quanto à absorção de luz após as reações diadochy se assemelha ao comportamento de soluções aquosas dos íons metálicos substituintes.<sup>323</sup>

Nos espectros de DR-UV/VIS/NIR se vê que todos os materiais apresentam grande absorção de radiação na região do ultravioleta, devido às transições eletrônicas de transferência de carga dos ligantes  $\text{HO}^-$  aos metais (LMCT  $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{HO}^-$ ),<sup>324</sup> que são transições que envolvem deslocamentos consideráveis dos elétrons, o que reflete em grandes momentos de dipolo de transição, e por isso mostram grandes intensidades. Além disso, essas transições nos materiais estudados ocorrem em regiões altas devido à diferença de energia entre os orbitais moleculares envolvidos (**Figura 22, §4**).<sup>140</sup> Essa propriedade garante a esses materiais (e semelhantes, tais como os HDLs) interessantes aplicações como aditivos e cargas em nanocompósitos poliméricos, a fim de se reduzir e/ou evitar a degradação do material da matriz devido à absorção radiação ultravioleta pelo aditivo inorgânico, o que aumenta muito mais o seu tempo de vida. Essa propriedade pode, ainda por cima, ser melhorada ainda mais pela modificação do material inorgânico — que já absorve no UV —, pela intercalação de espécies orgânicas com estrutura eletrônica conjugada: espécies conhecidas pelas transições do tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$  e  $\pi^* \leftarrow n$ . Alguns trabalhos sobre o assunto já foram publicados no nosso grupo de pesquisa, como a intercalação de espécies de *p*-aminobenzoato em HDLs trocadores aniônicos e sua aplicação em nanocompósitos de polietileno de baixa densidade,<sup>87</sup> e outros.<sup>325,326</sup> No **APÊNDICE II** se encontra um esquema representativo do mecanismo com o qual o *p*-aminobenzoato interage com a radiação ultravioleta. A gordaíta se mostra bastante versátil nesse sentido por ser capaz de intercalar tanto espécies aniônicas quanto catiônicas que possam ter propriedades semelhantes, provavelmente sendo capaz, portanto de intercalar o *p*-aminobenzoato para aplicações em sistemas de proteção de ultravioleta.

Além da espectroscopia DR-UV/VIS/NIR, outras possíveis evidências do sucesso da substituição isomórfica são os espectros de EDS dispostos na **Figura 67**, que, assim como os espectros de DR-UV/VIS/NIR, apontam a presença dos metais nas amostras.

**Figura 67.** Espectros de EDS para os produtos da reação diadochy da gordaíta com metais bivalentes **(a)** e foco nas regiões de maior energia **(b)**.



Observa-se espectros da **Figura 67** que os produtos de substituição diadochy mostram as emissões de raios X característicos dos respectivos metais com os quais foram tratados. Contudo, as emissões relacionadas ao zinco (marcadas com a linha pontilhada em 8,630 keV) continuam presentes e relativamente intensas, o que permite concluir que a substituição não foi completa — com a remoção completa dos íons  $Zn^{2+}$  do domínio intralamelar — embora a espectroscopia de EDS não permita a quantificação do avanço da reação de substituição. O pico atribuído à emissão  $K\alpha_1$  e  $K\beta_1$  de cobre se referem à emissão que ocorre devido à composição do porta-amostras.

A análise de composição química (**Tabela 16**) se mostra uma importante ferramenta para se quantificar a evolução da reação de substituição isomórfica. Pode-se perceber que embora os produtos das reações diadochy com a gordaíta mostrem desvio nos valores de razão molar para o sódio, os valores de enxofre continuam próximos do esperado para a fórmula teórica da gordaíta, de  $M_4(OH)_6SO_4Cl$ , onde M se refere aos metais no espaço interlamelar. Normalizando-se os valores medidos à razão molar dos metais, com  $M = 4$ , se nota que a reação de substituição com  $Ni^{2+}$  (**GOR-Ni**) foi a que menos permitiu a incorporação das espécies substituintes com uma substituição de 5,21 %, seguido do **GOR-Co**, com uma substituição de 6,66 %. Embora a amostra de **GOR-Mn** mostra uma alta taxa de substituição, com 32,61 %, se sugere sua contaminação com partículas de  $MnO_2$ , portanto a análise por ICP-OES, que não especifica espécies de diferentes estados de oxidação, devido ao seu mecanismo de funcionamento por emissão atômica, não permite se obter a quantificação do andamento da

reação diadochy, e grande parte — senão toda — dessa quantidade de manganês pode se dever ao manganês(IV). Percebe-se uma diminuição nos teores de  $\text{Na}^+$  nos compostos. Isso pode-se dever à conversão da gordaíta em osakaíta durante o processo diadochy.

**Tabela 16.** Análise de composição química pela razão molar das espécies químicas em relação à quantidade de Zn medida dos produtos de gordaíta nas reações diadochy. \*A quantidade de  $(M = \text{Zn} + \text{M}^{2+} \text{ substituinte})$  foi normalizada à razão de 4,000.

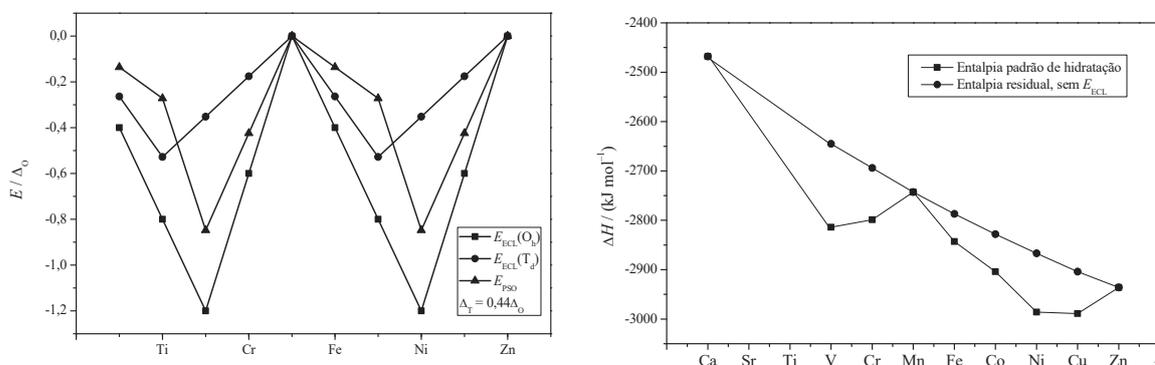
Espécie Química	Teórica	GOR-ZnO	GOR-Mn	GOR-Co	GOR-Ni
Na	1,000	0,850	0,402	0,871	0,764
S	1,000	1,011	0,553	0,987	0,935
Mn	—	—	0,984	—	—
Co	—	—	—	0,250	—
Ni	—	—	—	—	0,198
Zn	4,000	4,000	3,016	3,750	3,802
M	—	—	4,000	4,000	4,000
$(\text{M}^{2+}/\text{Zn}^{2+})/\%$	—	—	32,61	6,66	5,21

A substituição incompleta dos átomos de zinco era esperada, considerando que os metais livres na solução deveriam substituir átomos de zinco já estáveis na estrutura cristalina, o que, exigiria certa quantidade de energia. Além disso, os metais utilizados nesse trabalho apresentam propriedades químicas diferentes do zinco, que levariam portanto a fenômenos distintos. O níquel(II), por exemplo, forma compostos com geometria tetraédrica apenas em casos específicos, sendo muito incomuns devido aos efeitos de campo ligante, em termos de energia de estabilização.<sup>199,257,327</sup> A energia de preferência a sítios octaédricos,  $E_{\text{PSO}}$ , pode ser calculada por meio da **E.11.3**, que se refere à diferença entre as energias de estabilização de campo ligante na geometria octaédrica e tetraédrica.

$$E_{\text{PSO}} = E_{\text{ECL}}(\text{O}_h) - E_{\text{ECL}}(\text{T}_d) \quad \text{E.11.3}$$

As tendências dessas grandezas para os íons divalentes dos metais de transição, em função da sua configuração eletrônica (**Figura 20**) em ambientes de coordenação de spin alto, são mostradas na **Figura 68a**. Esses parâmetros mostram grande importância na química dos metais de transição, mostrando impacto não apenas nas energias de hidratação (**Figura 68b**), na formação dos aquacomplexos octaédricos,<sup>328,329</sup> mas até mesmo na entalpia e energias de rede nos materiais cristalinos.<sup>330–332</sup>

**Figura 68.** Tendências de energias de estabilização de campo ligante e energia de preferência a sítios octaédricos para os íons divalentes de metais de transição em função da configuração eletrônica de spin alto. **(a)**; Tendências das entalpias padrão de hidratação para os íons divalentes da primeira série de transição e valores residuais pós subtração do efeito de estabilização do campo ligante\* **(b)**.

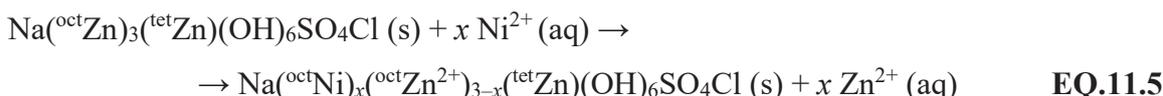


\* Dados adaptados do trabalho de Johnson & Nelson.<sup>333</sup>

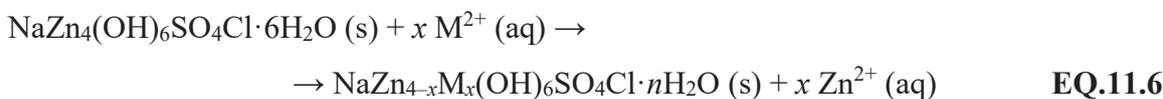
O cálculo da  $E_{PSO}$  para o níquel mostra para os íons de configuração  $d^2$  e  $d^8$  a preferência para os sítios octaédricos é muito maior, visto a grande diferença da estabilização promovida por um sítio octaédrico comparada a tão inferior estabilização vinda de um ambiente de coordenação de simetria tetraédrica. Os complexos tetraédricos de níquel (II) se mostram estáveis apenas quando os ligantes impedem que o metal adote a geometria octaédrica — esperada para complexos de níquel — devido a efeitos estéreos o que resulta em complexos com estrutura eletrônica diferentes, refletindo em suas propriedades, como magnetismo, por exemplo.<sup>327</sup> O sítio tetraédrico nas lamelas não cumpre esse requisito com os ligantes hidróxido, resultando na improvável substituição de  $^{tet}Zn^{2+} \rightarrow ^{tet}Ni^{2+}$  pelo processo diadochy. Além disso, os sítios  $^{tet}M^{2+}$  nas lamelas do tipo gordaíta seriam bem pouco passíveis de troca, devido à energia necessária de se retirar o cátion  $Zn^{2+}$  já estabilizado somado à baixa estabilidade dos cátions  $Ni^{2+}$  frente à geometria tetraédrica. Compostos lamelares de níquel (II) são, contudo, conhecidos, nos quais adquire geometrias de esfera interna octaédricas. Já foram reportados, inclusive no nosso grupo de pesquisa, sínteses de HSLs contendo zinco e níquel que mostraram que o níquel apresenta apenas números de coordenação 6 (geometria octaédrica) enquanto o zinco aparece com número de coordenação 4 ou 6, em função de sua concentração.<sup>13,334</sup> Já foi reportado o aparecimento natural de fases de gordaíta ricas em níquel que o apresentem apenas nos sítios octaédricos das lamelas, sendo todos os sítios tetraédricos ocupados por íons  $Zn^{2+}$ .<sup>335-338</sup> Como visto na **Figura 68a**, os íons  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  mostram estabilização de campo ligante nula por terem o mesmo número de elétrons em todos os orbitais  $d$ , e portanto não mostram preferência por geometrias  $O_h$  ou  $T_d$ . O íon  $Co^{2+}$ , por sua vez, embora mostre certa preferência para formar ambientes de coordenação octaédricos, a  $E_{PSO}$  não é tão grande, visto que a

geometria tetraédrica também leva a uma grande diminuição de sua energia potencial, então adquirindo ambas as geometrias. Os  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  poderiam, por esses argumentos, substituir os íons  $\text{Zn}^{2+}$  em todos os sítios, enquanto o  $\text{Ni}^{2+}$ , apenas os sítios octaédricos.

Espera-se, portanto, que a substituição dos átomos de zinco por níquel nesses materiais ocorra seguindo a equação química **EQ.11.5**, que mostra a manutenção dos sítios tetraédricos do sólido na formação do hidroxissal duplo lamelar.



Os cátions divalentes de cobalto e manganês, contudo, não apresentam efeitos eletrônicos de estabilização de campo ligante tão pronunciados quanto o níquel — *cf.* cobaltogordaíta (thérèsemagnanita)<sup>188</sup> —, portanto pode-se esperar que o processo diadochy leve à substituição dos cátions  $\text{Zn}^{2+}$  tanto em seus sítios octaédricos quanto em seus sítios tetraédricos. Espera-se que a formação do hidroxissal duplo lamelar no processo diadochy obedeça a **EQ.11.6**.



Pode-se estipular as fórmulas dos compostos produzidos no processo diadochy com a gordaíta, com os pares diadóchicos Zn/Co e Zn/Ni como:



A fórmula do produto do par diadóchico Zn/Mn não pôde ser calculada devido à impureza de  $\alpha\text{-MnO}_2$ .

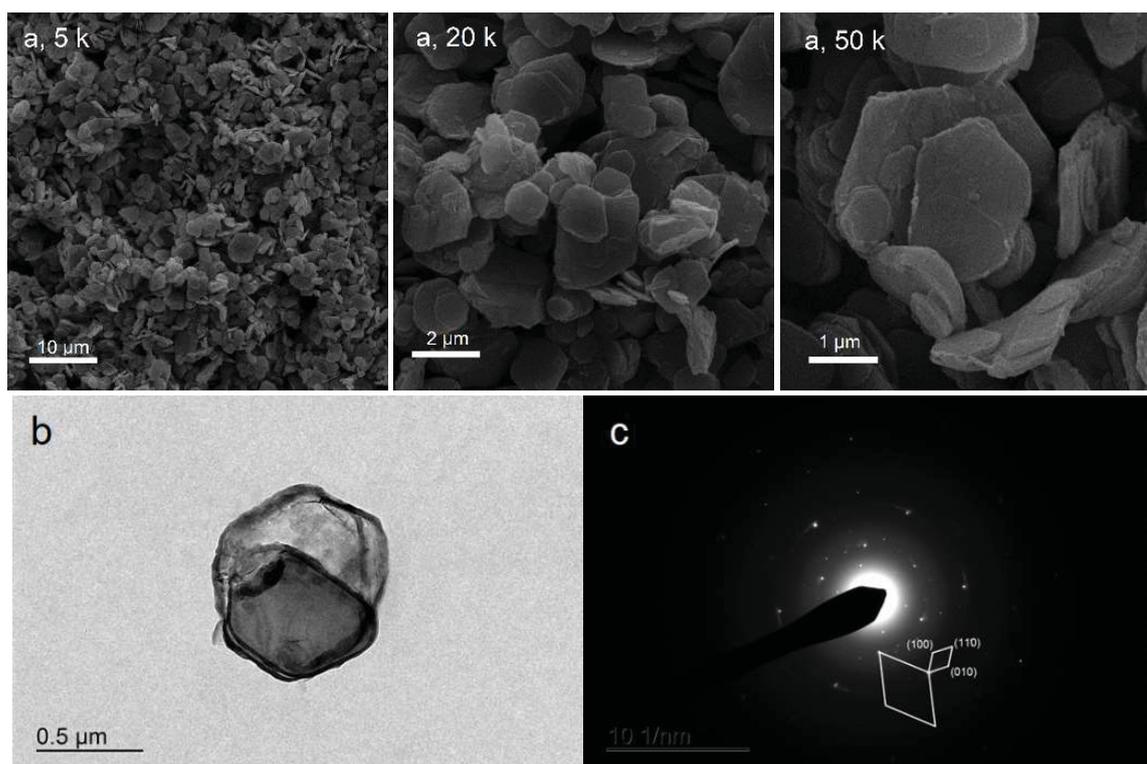
As imagens obtidas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de microscopia eletrônica de transmissão, junto com os espectros da difração de elétrons em área selecionada (SAED) estão dispostos em função do metal:

### 12.1.1. Diadochy da gordaíta com Ni (GOR-Ni)

A **Figura 69** dispõe as imagens de microscopia do produto da reação diadochy da gordaíta com solução de níquel(II) (GOR-Ni).

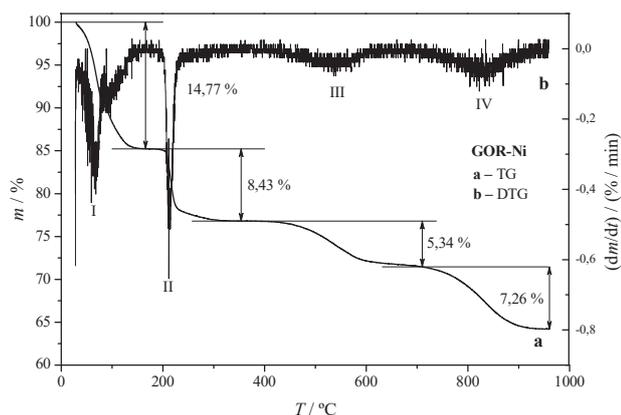
Pode-se perceber que os cristais resultantes da reação se mostram como plaquetas arredondadas com diâmetro entre 2 e 5  $\mu\text{m}$ , provavelmente devido ao regime turbulento de agitação magnética, embora alguns continuem apresentando morfologia hexagonal. O espectro de SAED mostra um padrão de *spots* menos cristalino que o visto para o hidroxissulfato cloreto de sódio e zinco precursor, altamente cristalino, embora a simetria hexagonal de difração ainda pode ser observada. O espectro de SAED ainda permite o cálculo do parâmetro de rede  $a$  e  $b$  da célula cristalina, calculado como  $(8,30 \pm 0,02)$  Å, o que vai ao encontro dos valores obtidos para a gordaíta natural. Recentemente foram reportados casos de aparecimento de fases de gordaíta ricas em níquel.<sup>335</sup> O padrão de difração representado pelo losango maior (**Figura 69c**) se refere às medidas de distância entre os metais, calculado como  $(3,15 \pm 0,01)$  Å, que representa um valor aproximadamente 3 % maior que o obtido por EXAFS — de  $(3,06 \pm 0,01)$  Å — em HSLs de Ni e Zn, embora semelhante ao valor encontrado para a gordaíta.<sup>334</sup>

**Figura 69.** Imagens de MEV (a) em diferentes ampliações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) do produto de substituição isomórfica da GOR-Ni.



O perfil de decomposição térmica da **GOR-Ni** (**Figura 70**) mostra a curva conhecida para o comportamento térmico da gordaíta, semelhante à vista para a amostra original (**GOR-ZnO**) com 4 eventos térmicos, vistos na curva de DTG.

**Figura 70.** Curvas de TGA e DTG da amostra **GOR-Ni**.



Novamente, devido à presença de água de umidade e a incerteza sobre o exato número de moléculas de água de hidratação intercaladas no sólido diadóchico, deve-se tomar os valores dados pela curva termogravimétrica e normalizá-los à fórmula teórica da gordaíta anidra:  $\text{NaZn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{Cl}$ , que teoricamente se referiria à massa ao final do primeiro evento térmico. Considerando a semelhança de massa entre o zinco e o níquel, não se faz necessária, por hora, a correção da massa para a concentração de Ni no sólido. A **Tabela 17** mostra os esses valores corrigidos e correlaciona aos respectivos eventos térmicos.

**Tabela 17.** Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da **GOR-Ni** à fórmula anidra gordaíta.  
\* A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.

Evento	$m_{\text{exp}} / \%$	$m_{\text{norm.}} / \%$	$\Delta m_{\text{norm.}} / \%$
I	85,23	100	14,77
II	76,80	90,11	9,89
III	71,46	83,84	6,27
IV	64,2	75,33	8,52

Percebe-se que essa amostra mostra ainda menor perda de água no evento térmico I que a amostra de **GOR-ZnO**. Mesmo assim, os valores de  $\Delta m_{\text{norm.}}$  para a amostra se mostram próximos do reportado e já obtido para a gordaíta,<sup>25</sup> embora com relativos desvios, que podem ser atribuídos ao diferentes produtos de decomposição por conta da presença de níquel, que

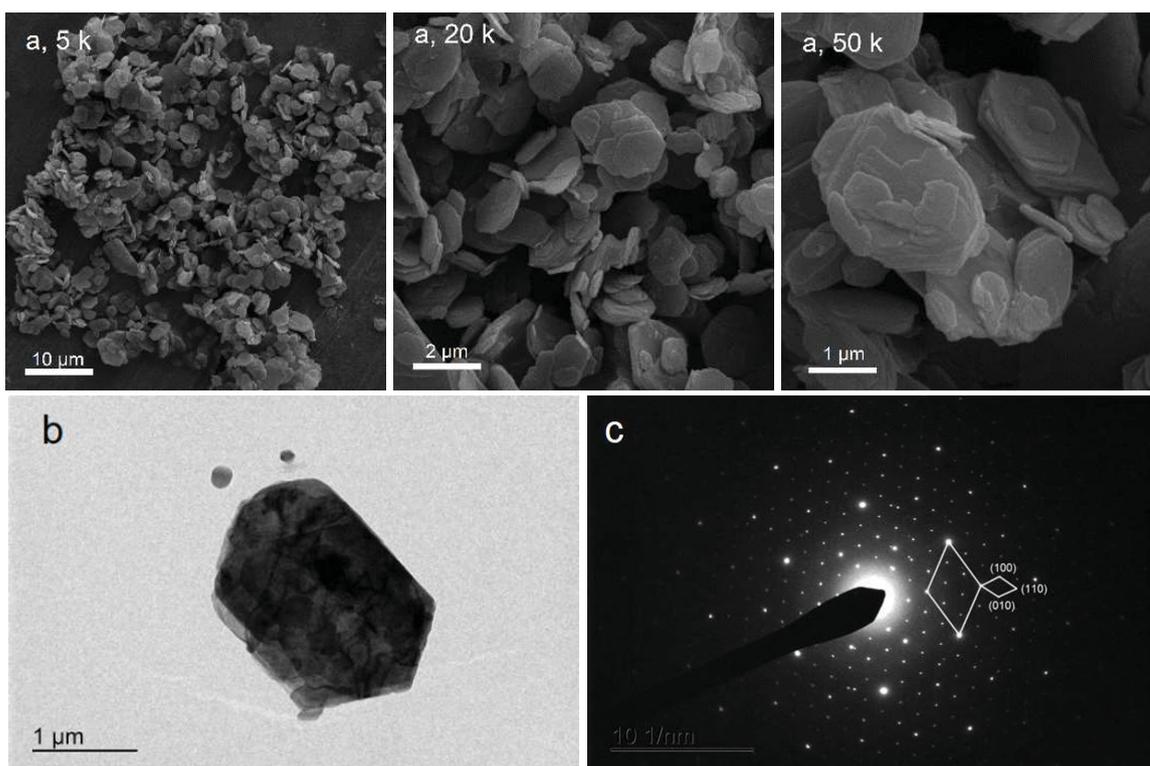
podem ser mais ou menos estáveis comparados aos produtos de zinco e sódio. Além disso, a massa final da degradação se mostra 3,35 % superior que a obtida do material de partida.

### 12.1.2. Diadochy da gordaíta com Co (GOR-Co)

A **Figura 71** mostra as imagens de MEV, onde pode-se notar que as partículas de **GOR-Co** se mostram arredondadas, com *ca.* 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro, depois do processo diadochy sob agitação, embora alguns cristais continuem mostrando hábitos cristalinos hexagonais, o que pode ser visto também na imagem de uma partícula obtida por MET.

O espectro de SAED mostra um cristal de célula unitária hexagonal, com parâmetros de rede  $a = b = (8,21 \pm 0,06) \text{ \AA}$ , o que sugere uma diminuição no parâmetro quando comparado com a gordaíta previamente sintetizada (de parâmetro  $a \approx 8,29 \text{ \AA}$ ). Ainda assim, o material do tipo gordaíta sintetizado pelo método hidrotérmico com acetato também mostrou parâmetro de rede reduzido nos resultados de difração de elétrons, mesmo se referindo ao mesmo material, como caracterizado por outras técnicas. A distância entre os metais foi calculada lançando-se mão dos padrões de difração maiores levando ao valor de  $(3,14 \pm 0,02) \text{ \AA}$ , semelhante ao esperado de  $a/\sqrt{7}$ , fator de multiplicidade da superestrutura.

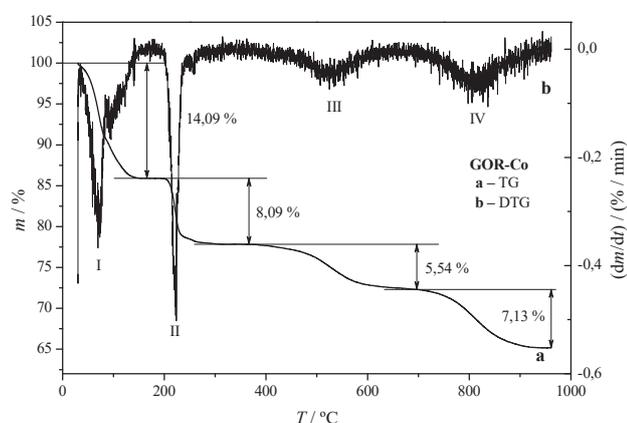
**Figura 71.** Imagens de MEV (a) em diferentes magnificações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) do produto de substituição isomórfica de da **GOR-Co**.



A guarinoíta é um mineral rico em níquel e cobalto (um hidroxissal triplo lamelar, HST) que apresenta estrutura e morfologia semelhante à **GOR-Co**, contudo, há poucos relatos na literatura até então.<sup>338</sup> Mills *et al.* supuseram que, devido às semelhanças dos parâmetros de rede e das composições dos minerais guarinoíta, thérèsemagnanita e gordaíta, que podem apresentar  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  em proporções variadas, esses minerais são, de fato, politipos da gordaíta.<sup>335</sup> Vale lembrar que em 2014 a Associação Internacional Mineralógica (IMA, *International Mineralogical Association*) modificou a classificação da thérèsemagnanita à cobaltogordaíta, por ser o mineral análogo de cobalto da gordaíta — de zinco.<sup>188,339,340</sup>

A análise termogravimétrica da **GOR-Co** (**Figura 72**) mostra que o material mostra o mesmo comportamento térmico que o esperado para a gordaíta, com um perfil semelhante ao visto para a gordaíta e outros análogos. Da mesma forma que feito nas outras análises, a **Tabela 18** mostra os valores corrigidos (normalizados) à fórmula da gordaíta anidra, após o evento térmico I.

**Figura 72.** Curvas de TGA e DTG da amostra **GOR-Co**..



**Tabela 18.** Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da **GOR-Co** à fórmula anidra gordaíta.  
\* A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.

Evento	$m_{exp} / \%$	$m_{norm.} / \%$	$\Delta m_{norm.} / \%$
I	85,91	100	14,09
II	77,82	90,58	12,76
III	72,28	84,13	11,85
IV	65,15	75,84	10,69

A amostra de **GOR-Co** também mostrou desvio na primeira perda de massa, com um desvio de 18,37 %. As perdas de massa nos outros eventos térmicos também apresentam valores superiores ao esperado para a gordaíta. Sugere-se que a presença do cobalto no domínio intralamelar (cuja substituição foi a maior entre as amostras de gordaíta) favoreça a destruição da estrutura cristalina, além de possivelmente não formar hidróxidos, oxossais e sais tão estáveis quanto os conhecidos na degradação da gordaíta, com o zinco e o sódio apenas. Além disso, o cobalto pode sofrer oxidação a  $\text{Co}^{3+}$  no regime no qual o experimento se passa — em atmosfera oxidante —, que pode interferir nos cálculos pela formação de outros óxidos de massas molares diferentes — aumento ou diminuição de massa — durante um evento térmico. A massa final atingida se assemelha à massa da degradação das amostras de **GOR-Ni** e **GOR-ZnO**, com um desvio 4,88 % deste: menos material é degradado.

### 12.1.3. Diadochy da gordaíta com Mn (GOR-Mn)

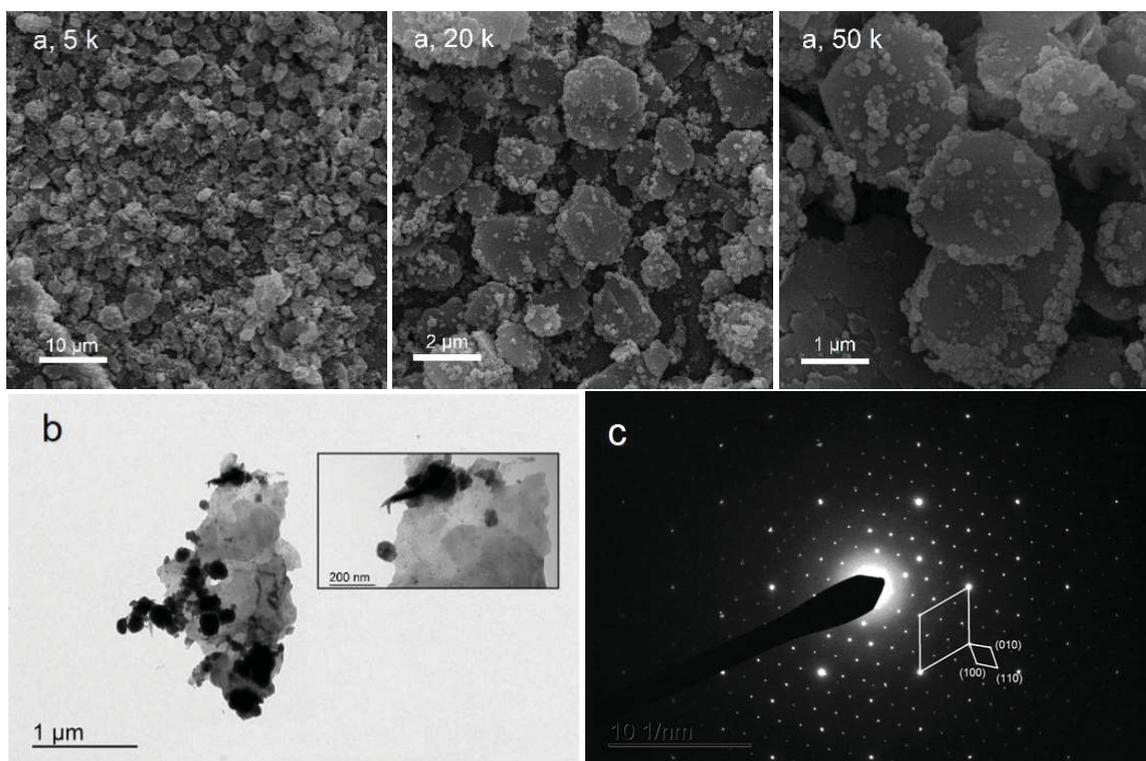
As imagens de MEV da **Figura 73** mostram que, embora possam ser encontradas algumas semelhanças a hexágonos nas partículas de **GOR-Mn**, com ângulos de  $120^\circ$ , elas em geral mostram morfologias arredondadas devido à agitação mecânica durante as reações do tipo diadochy, com aproximadamente  $2\ \mu\text{m}$  de diâmetro. Além disso, é visível a presença de partículas menores, da ordem de  $100\ \text{nm}$  como contaminação em toda a amostra. Como não foi observado nenhum pico de difração inesperado tanto nos difratogramas de PXRD quanto nos espectros de SAED, sugere-se que a contaminação se deva à formação de  $\text{MnO}_2$  amorfo ou pouco cristalino como subproduto, levando-se em consideração que a reação ocorreu em meio aquoso e com atmosfera ambiente — rica em  $\text{O}_2$ . Por terem propriedades de base de Brønsted-Lowry, os HSLs tendem a ser altamente solúveis em soluções ácidas, devido à destruição dos cristais pela protonação dos ligantes  $\text{OH}^-$  e dissociação da estrutura. A **GOR-Mn**, contudo, mostrou baixa solubilidade em soluções ácidas, mantendo corpo de fundo, o que corrobora a sugestão da formação de  $\text{MnO}_2$ , que é insolúvel em meios ácidos.

O espectro de SAED da **Figura 73c** mostra padrões de difração de um monocristal de célula unitária de simetria hexagonal, cujos parâmetros de rede  $a$  e  $b$  foram medidos como  $(8,37 \pm 0,02)\ \text{Å}$ , aparentemente maior que as calculadas para as outras estruturas de troca com o hidroxissulfato cloreto. Fato semelhante pode ser visto no cálculo da distância entre os metais, de  $(3,18 \pm 0,01)\ \text{Å}$ , semelhante a  $a/\sqrt{7}$ .

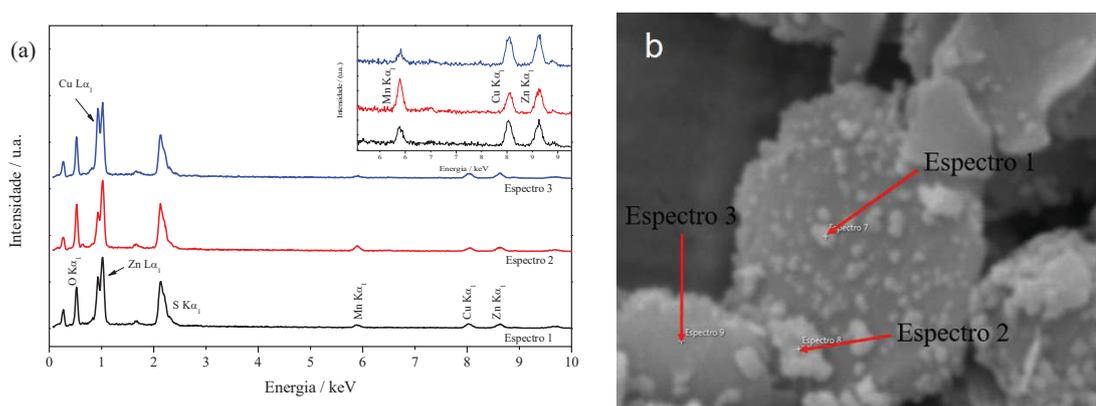
Fez-se a análise de EDS pontual para se obter mais informações sobre o material agregado às partículas de **GOR-Mn** levando aos resultados da **Figura 74**, onde pode-se ver a

variação nas intensidades nos sinais relacionados à emissão  $K\alpha_1$  do manganês dependendo dos pontos analisados (1 e 2 nas impurezas e 3 no material lamelar). Pode-se notar que a intensidade de emissão do Mn no espectro 3 é inferior à dos outros dois espectros relacionados à impureza, o que leva a crer que a impureza é um composto de Mn, muito embora os sinais de Zn estejam presentes em todos os pontos, de intensidades iguais. Deve-se ter em mente a natureza da análise de EDS pontual, e que a área ao redor do ponto é analisada.

**Figura 73.** Imagens de MEV (a) em diferentes magnificações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) do produto de substituição isomórfica da GOR-Mn.



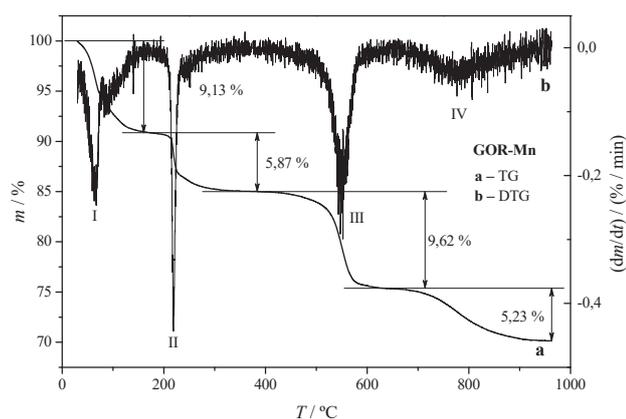
**Figura 74.** Espectros de EDS de diferentes pontos da amostra de GOR-Mn (a) e imagem de MEV indicando os pontos analisados (b).



O comportamento térmico da **GOR-Mn** pode ser analisado com a análise termogravimétrica (**Figura 75**), que mostra que o sólido continua mostrando o perfil conhecido da degradação térmica da gordaíta, com 4 eventos térmicos principais.

Se percebe que o evento térmico III é bem diferente do já visto para os outros produtos de substituição, representando uma reação muito rápida em relação ao aumento de temperatura — diferente do que é esperado para a reação de eliminação dos ligantes clorido que se mostra, nas curvas de análise térmica, bem pouco intensa e atenuada, ocorrendo em um grande intervalo de aquecimento. Na **GOR-Mn** esse pico ocorre em uma faixa muito mais estreita, entre 500 e 580 °C. O pico de DTG referente à reação de desidroxilação também mostra um caráter muito mais acentuado. Mesmo assim, como pode ser visto na **Tabela 19** que a perda de massa corrigida ( $\Delta m_{\text{norm.}}$ ) para esses eventos térmicos é semelhante à vista em amostras de gordaíta puras, o que pode indicar que se tratam mesmo das reações de degradação conhecidas do material. Pode-se sugerir portanto que a presença do Mn na amostra leve à formação de intermediários de degradação que são mais estáveis que os compostos formados na degradação da gordaíta pura (que começam a se degradar em 400 °C), contudo se tornam muito instáveis e se degradam rapidamente em temperaturas acima de 500 °C, na qual os intermediários de degradação da gordaíta ainda estão sofrendo lenta degradação.

**Figura 75.** Curvas de TGA e DTG da amostra **GOR-Mn**.



Se vê que a massa após a degradação do material é bem superior que a vista nos outros sólidos com um excesso de *ca.* 12,30 % de material. Esse excesso provavelmente se trata do  $\text{MnO}_2$  previamente presente na amostra, que não sofre posterior degradação. Esse valor significa que a cada 1,0 mol de gordaíta tratada no processo diadochy (portanto com 4 mol de

$Zn^{2+}$  trocável por  $Mn^{2+}$ ) houve a formação de 1,3 mol de  $MnO_2$ , mesmo com a quantidade 3 vezes superior à de  $Zn^{2+}$  de  $Mn^{2+}$  adicionada no experimento. Há ainda um excesso proporcional a 10,7 mol de  $Mn^{2+}$  que não se encontra no sólido formado. Uma análise da concentração de íons metálicos do sobrenadante pode ser interessante para se obter mais informações sobre como essa reação se dá.

**Tabela 19.** Valores de massa corrigidos ao longo da decomposição térmica da **GOR-Mn** à fórmula anidra gordaíta. \*A massa de água foi calculada comparando-se o 100 % da amostra úmida ao 100 % da fórmula anidra.

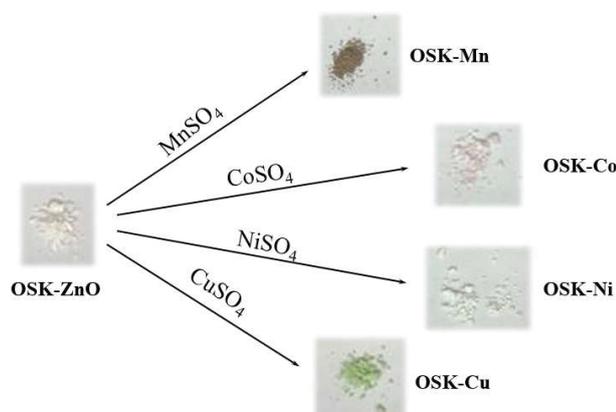
Evento	$m_{exp} / \%$	$m_{norm.} / \%$	$\Delta m_{norm.} / \%$
I	90,87	100,0	9,13
II	85,00	93,54	8,54
III	75,38	82,95	7,57
IV	70,15	77,20	7,05

## 12.2. REAÇÕES DIADOCHY DA OSAKAÍTA COM METAIS DE TRANSIÇÃO DIVALENTES

Os produtos diadochy utilizando o hidroxissulfato de zinco, a osakaíta, como material de partida foram caracterizados da mesma forma que a reação diadochy envolvendo a gordaíta, contudo, foi estudado como pares diadóchicos o Zn/Cu, além dos Zn/Ni, Zn/Co e Zn/Mn tratando-se o HSL não-trocador catiônico apenas com as soluções de sulfato dos metais bivalentes. Pode-se esperar que seguir a mesma metodologia utilizada para se realizar o processo diadochy com a gordaíta — com sais de cloreto ou de sulfato e com a alta concentração de NaCl —, mas com a osakaíta, levaria à síntese da gordaíta parcialmente substituída com os metais de transição considerando a alta concentração de cloreto no meio de reação, que forçaria a reação de interconversão, como já visto na em §8.2.

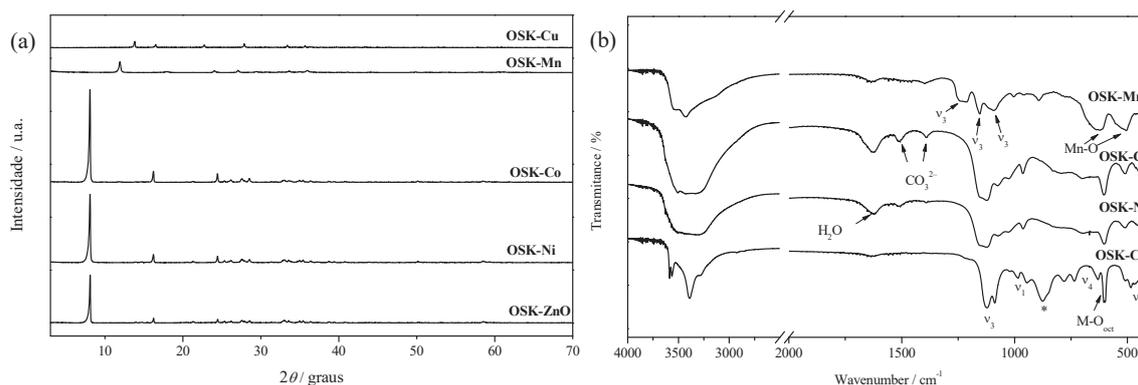
De forma análoga à análise feita para os produtos diadochy utilizando-se a gordaíta como material de partida, pôde-se ver que os produtos do tratamento da osakaíta previamente sintetizada pelo método clássico com os sais dos íons metálicos substituintes levou à mudança de cor do sólido — originalmente branco (**Figura 76**).

**Figura 76.** Fotografias dos sólidos produzidos no tratamento da **OSK-ZnO** na reação diadochy com sais de sulfato como fontes dos metais substituintes.



Os difratogramas de raios X de pó dos materiais obtidos pela reação diadochy com o a osakaíta previamente sintetizada por meio da metodologia clássica com hidrólise do ZnO (**OSK-ZnO**), assim como os espectros de FTIR, estão dispostos na **Figura 77**, onde se pode perceber que apenas os produtos das reações com Ni<sup>2+</sup> (**OSK-Ni**) e Co<sup>2+</sup> (**OSK-Co**) se mostraram, de fato, produtos de substituição isomórfica, com a manutenção dos picos de difração referentes aos espaçamentos basais de  $d_{003} = 10,9 \text{ \AA}$ , como frequentemente vistos no mineral osakaíta.<sup>25,146</sup>

**Figura 77.** Difratogramas de raios X de pó (a) e espectros de FTIR (b) dos produtos diadochy com a **OSK-ZnO**.

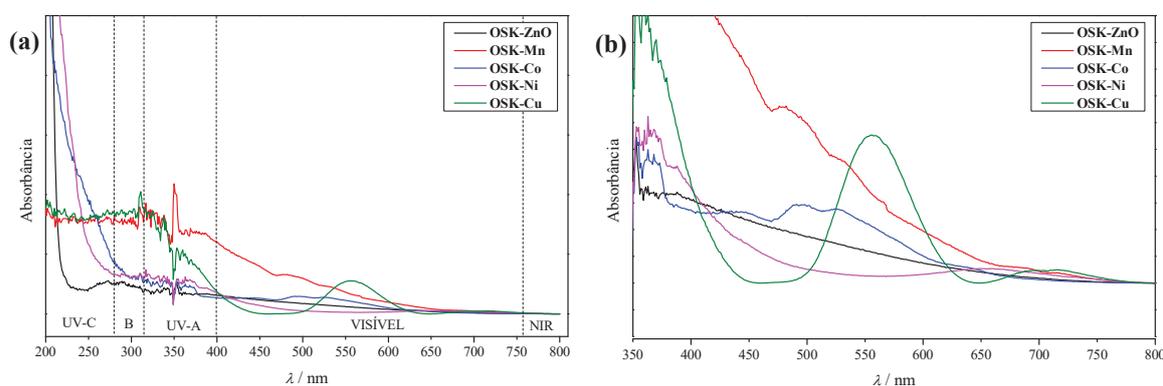


O produto diadóchico **OSK-Mn** resultou em um material lamelar com espaçamento basal de  $d_{(003)} = 7,49 \text{ \AA}$ , com ligações químicas de natureza diferente da esperada para a gordaíta, com as mesmas bandas vistas na **OSK-Mn** nas regiões entre  $644$  e  $525 \text{ cm}^{-1}$  que podem ser relacionadas às ligações Mn-O.<sup>302,303</sup> O produto do tratamento com cobre (**OSK-Cu**), por sua vez, mostra no difratograma uma distância basal  $d_{002} = 6,37 \text{ \AA}$ , que é menor

que as distâncias reportadas para o hidrossulfato de cobre ( $6,91 \text{ \AA}$ )<sup>341</sup> e maior que a reportada para o hidróxido de cobre ( $5,238 \text{ \AA}$ ).<sup>342</sup> O material também mostra um espectro de infravermelho com provável ausência de água visto as bandas menos largas na região de  $\bar{\nu} > 3000 \text{ cm}^{-1}$ , com bandas de caráter mais discreto, provavelmente ainda associado com transições vibracionais de estiramento da ligação O–H. Surge também uma nova banda em *ca.*  $870 \text{ cm}^{-1}$ , também presente na **OSK-Mn**, embora menos intenso. As ligações relacionadas ao tetraedro do ânion  $\text{SO}_4^{2-}$ , nas regiões de  $\bar{\nu} < 650 \text{ cm}^{-1}$  e  $1100 \text{ cm}^{-1}$  são mantidas, embora se perceba o desaparecimento da banda em  $870 \text{ cm}^{-1}$ , marcada com \*, a qual pode ser atribuída à água,<sup>25</sup> embora esteja em uma região com vibrações intensas dos sulfatos tetraédricos, e dos centros metálicos tetraédricos e octaédricos, o que dificulta a atribuição de bandas.<sup>190</sup>

Os espectros de DR-UV/VIS/NIR dos sólidos formados na reação de substituição isomórfica com a osakaíta (**Figura 78**) mostram bandas semelhantes às estudadas para o processo diadochy com a gordaíta, com as bandas características dos metais principalmente em geometria octaédrica. No espectro da **OSK-Cu** pode-se notar uma única banda na região do vermelho, devido à transição permitida por *spin* mas proibida por orbital (Laporte)  ${}^2T_{2g}[(t_{2g})^5(e_g)^4] \leftarrow {}^2E_g[(t_{2g})^6(e_g)^3]$ , que dá ao material sua coloração esverdeada. Essa transição é conhecida do cobre(II), por conta de sua configuração eletrônica  $d^9$ , com apenas esta possível transição eletrônica, que geralmente dá a seus compostos cor azul. O verde visto no sólido **OSK-Cu** pode remeter a um deslocamento batocrômico na banda de absorção (**Figura 65**).

**Figura 78.** Espectros de DR-UV/VIS/NIR dos produtos diadochy da osakaíta (a) e foco nas bandas menos intensas na região do visível (b).

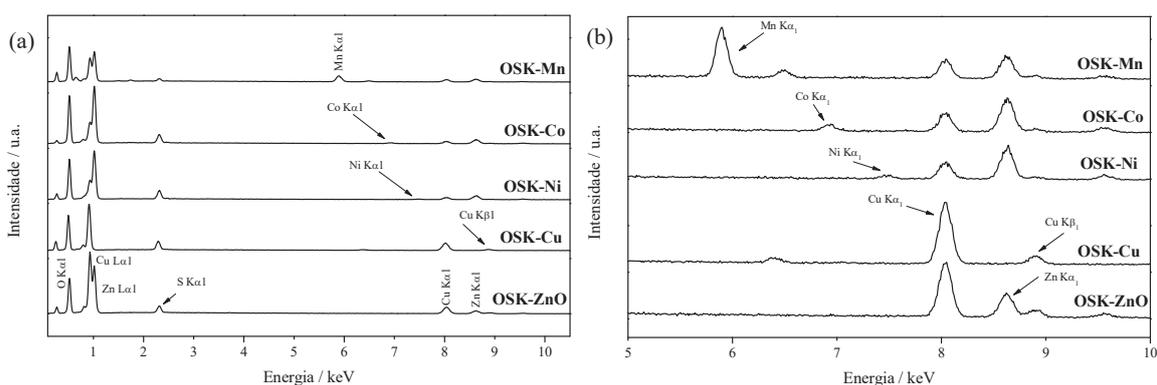


As medidas de EDS da **Figura 79** mostraram que as reações de substituição modificaram as composições dos materiais de origem, com o aparecimento de sinais das emissões de raios X características dos metais trabalhados, com a manutenção dos sinais de Zn, o que expõe a natureza incompleta da reação de substituição isomórfica. Excetua-se a reação

envolvendo cobre, que mostrou ausência de emissões de Zn, portanto destruindo o material original. Todas as amostras mostram emissões de cobre em seus espectros devido ao material do porta-amostras.

Analisando-se os espectros de UV para os produtos diadochy com a osakaíta percebe-se sua alta absorção de radiação na região do ultravioleta (acima de 400 nm),<sup>343</sup> o que o torna, assim como os produtos diadochy utilizando a gordaíta, um material promissor para a utilização em compósitos e sistemas químicos para aplicação em proteção contra radiação, como já discutido em §12.1. Após os experimentos mostrados em §9.1, também se pode afirmar que a osakaíta pode ser modificada, intercalando-se nela sais orgânicos de sódio — ou outro metal alcalino ou alcalino terroso, conhecidos por se intercalarem na gordaíta — cujo contra-ânion é uma espécie absorvedora de radiação, em uma reação análoga à transformação da osakaíta em gordaíta.

**Figura 79.** Espectros de EDS dos produtos diadochy de osakaíta (a) e foco na região de maiores energias (b).



A análise química dos sólidos diadochy (Tabela 20) mostra que a evolução da reação diadochy com as amostras de osakaíta acompanharam os resultados obtidos para as reações com a gordaíta, com os produtos **OSK-Co** e **OSK-Ni** mostrando razões molares das espécies analisadas próximas do esperado para a fórmula  $M_4(OH)_6SO_4$ , tomando-se M como os metais no domínio intralamelar e normalizando os valores de razão molar à razão de M, como igual a 4,000. Foram quantificados os valores de 5,27 % de substituição para a **OSK-Ni** e de 5,59 % para a **OSK-Co**. Também como o visto nas reações envolvendo a gordaíta com o manganês, a amostra de **OSK-Mn** mostrou um alto teor de manganês, que se trata provavelmente, ao menos em grande parte, do manganês(IV) proveniente da impureza de  $MnO_2$  formada durante a reação. Um argumento que pode ser utilizado para se defender o sucesso da reação diadochy para o Co e para o Ni é a comparação das razões molares dos íons substituintes com os valores obtidos

para as amostras das reações com Mn. As amostras de manganês mostram alta razão de manganês comparando-se com a quantidade de zinco analisada, devido à presença desse metal em partículas segregadas na amostra. O valor baixo encontrado para as amostras com Co e Ni pode ser relacionado à ausência de espécies segregadas com esses metais, e pode-se concluir por esse silogismo que toda a quantidade desses íons, mesmo que baixa, se refere às suas espécies presentes no domínio intralamelar dos cristais matrizes. A amostra com Cu não foi analisada por já se conhecer a reação diadochy não sucedida com o íon, dada a destruição da estrutura lamelar.

Pode-se esperar que a reação diadochy obedeça a reação descrita pela equação química **EQ.11.7**, levando à formação do hidroxissal duplo lamelar e que o processo com cobre resulte na completa exclusão dos átomos de Zn, com base nos espectros de EDS.



**Tabela 20.** Análise de composição química pela razão molar das espécies químicas em relação à quantidade de Zn medida dos produtos de osakaíta nas reações diadochy. \*A quantidade de (M = Zn + M<sup>2+</sup> substituinte) foi normalizada à razão de 4,000.

Espécie Química	Teórica	OSK-ZnO	OSK-Mn	OSK-Co	OSK-Ni
S	1,000	1,051	0,286	0,983	0,953
Mn	—	—	1,460	—	—
Co	—	—	—	0,212	—
Ni	—	—	—	—	0,200
Zn	4,000	4,000	2,540	3,788	3,800
M	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
(M <sup>2+</sup> / Zn <sup>2+</sup> ) / %	—	—	57,45	5,590	5,271

Pode-se estipular as fórmulas dos compostos produzidos no processo diadochy com a osakaíta, com os pares diadóchicos Zn/Co e Zn/Ni como:



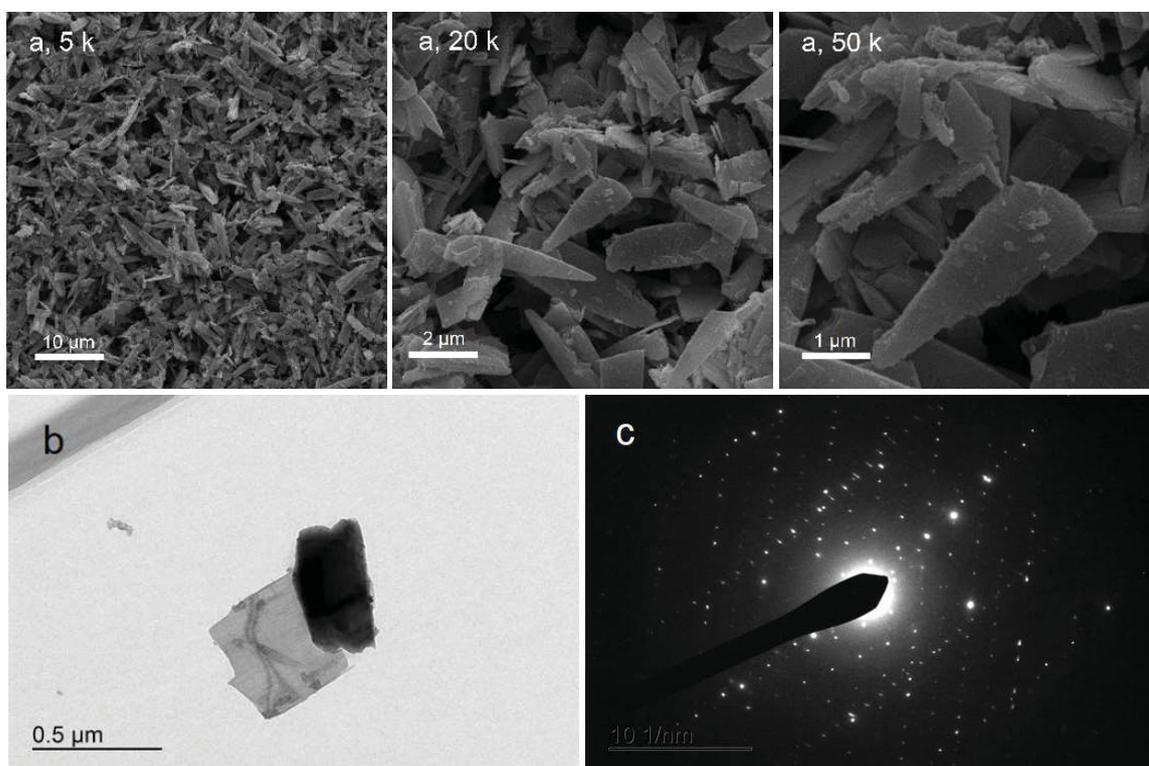
As fórmulas dos produtos dos pares diadóchicos Zn/Mn e Zn/Cu não puderam ser calculadas devido à impureza de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> e à destruição da estrutura cristalina respectivamente.

### 12.2.1. Diadochy da osakaíta com Cu (OSK-Cu)

O produto diadochy do hidroxissulfato de zinco com solução de  $\text{Cu}^{2+}$  levou à formação de partículas em forma de lascas com aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de comprimento, muito diferentes das partículas hexagonais esperadas (**Figura 80**). Pode-se concluir que não houve processo de substituição isomórfica nesta reação. Pode-se notar que as partículas formadas variam em seus tamanhos de 500 nm a 10  $\mu\text{m}$  de comprimento, e que não foram obtidos monocristais para análise própria do espectro de SAED, que mostrou no mínimo 3 padrões de difração diferentes, com um deles sendo hexagonal, no centro da **Figura 80c**.

A não formação da fase contendo  $\text{Cu}^{2+}$  pode se dever a alguns fatores, tal como a grande acidez do aquacomplexo de cobre(II), que pode ter dissolvido o HSL original, além da distorção de Jahn-Teller que esse cátion sofre, o que pode distorcer os octaedros da lamela do hidroxissulfato à entrada deste íon, o suficiente para que ela não consiga se tornar coesa e se desfaça. Ainda assim, materiais lamelares baseados em octaedros de cobre(II) já foram reportados e se mostram bastante estáveis.<sup>344</sup>

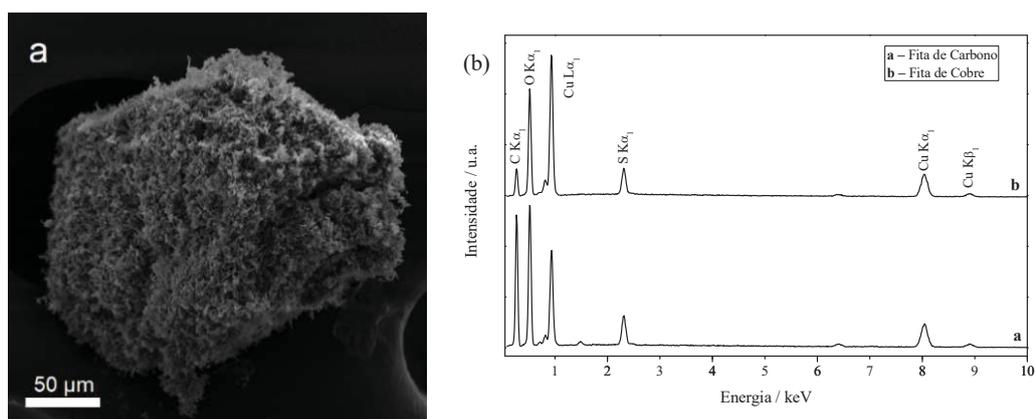
**Figura 80.** Imagens de MEV (**a**) em diferentes magnificações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (**b**) e espectro de SAED (**c**) da OSK-Cu.



Peculiarmente, ampliações de 1 mil vezes na microscopia eletrônica de varredura mostraram que essas partículas em forma de lascas se aglomeraram formando partículas maiores, de *ca.* 250  $\mu\text{m}$ , de morfologia claramente hexagonal, com vértices de 120°, mostrada na **Figura 81**.

A **Figura 81b** compara os espectros obtidos das amostras dispersas em porta amostra de carbono e de cobre, para se levar em conta os sinais de Cu oriundos da amostra e da fita de cobre. Eles indicam que não há presença de zinco nas partículas, mostrando a completa transformação do hidroxissulfato de zinco em um hidróxido de cobre contendo sulfato (das informações do espectro de FTIR e do sinal de emissão de raios X de enxofre), envolvendo a completa remoção dos átomos de zinco presentes na osakaíta original.

**Figura 81.** Imagem de MEV com amplificação de 1000 vezes do aglomerado de partículas de **OSK-Cu** (a) e espectros de EDS do material utilizando fitas de carbono e de cobre (b).



Algo interessante a se notar é que a coloração adquirida do sólido tratado com  $\text{Cu}^{2+}$  se mostrou um forte verde escuro. Esse comportamento é diferente do visto para o  $\text{Co}^{2+}$  e para o  $\text{Ni}^{2+}$ , que mostraram colorações e absorções semelhantes aos vistos em seus aquacomplexos. A **OSK-Cu**, contudo mostra cor verde, o que pode significar uma modificação no ambiente de coordenação do metal durante a reação.<sup>279</sup>

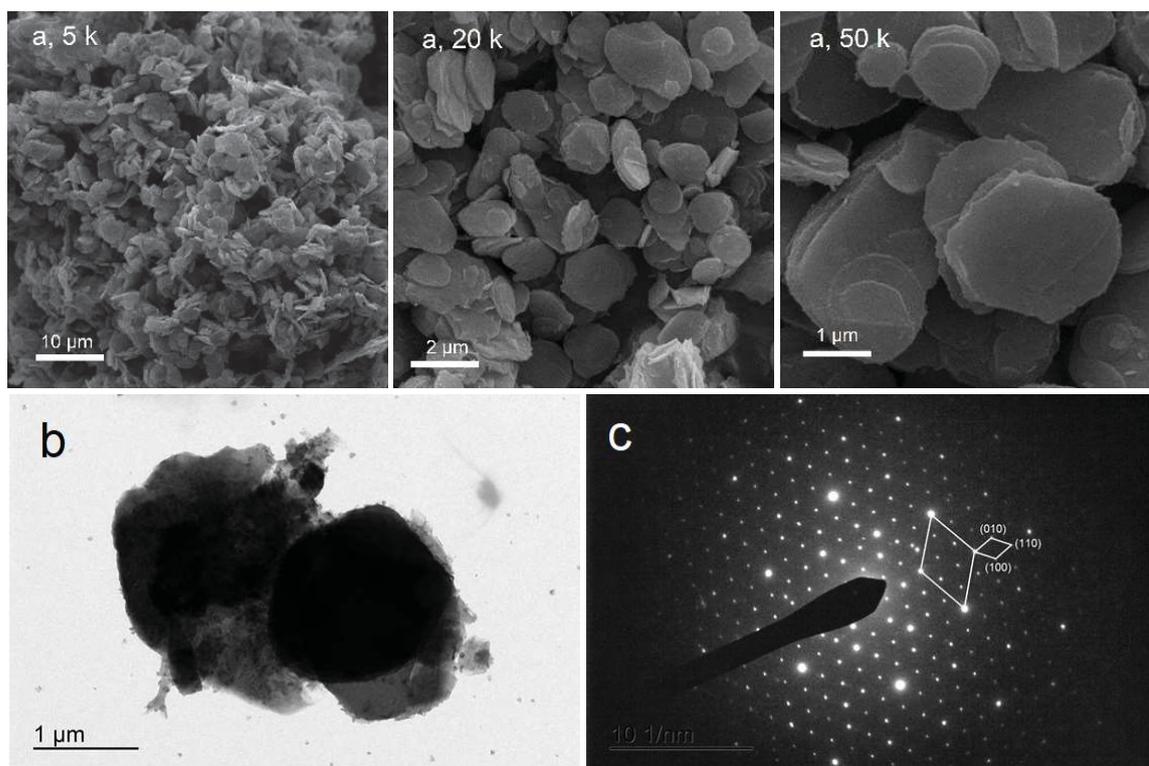
### 12.2.2. Diadochy da osakaíta com Ni (OSK-Ni)

As partículas de **OSK-Ni** mostram morfologia de placas da ordem de 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro arredondadas devido ao regime de agitação mecânica ao qual a reação foi submetida, como pode ser visto na **Figura 82**.

Pode-se notar na micrografia eletrônica de transmissão que algumas partículas ainda aparentam morfologias hexagonais, embora arredondadas, e que há a presença de partículas

nanométricas nas amostras — possivelmente de composição diferente. Como no espectro de SAED e nos difratogramas de raios X não foram vistos picos de difração diferentes dos esperados, acredita-se que essas partículas não são cristalinas. Os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  foram calculados por meio das medidas obtidas no espectro de SAED e o resultado obtido foi de  $(8,33 \pm 0,03) \text{ \AA}$  — valor semelhante ao reportado recentemente para a gordaíta rica em níquel, de  $8,3260 \text{ \AA}$ .<sup>335</sup> As distâncias entre os metais foram calculadas como  $(3,05 \pm 0,02) \text{ \AA}$ , que corresponde à distância Ni–Ni reportada por Tessier *et al.*<sup>334</sup> utilizando a técnica de EXAFS em um hidroxissal duplo lamelar de Ni e Zn — muito embora eles tenham calculado um valor de  $3,13 \text{ \AA}$  para os picos de difração (110), técnica semelhante à utilizada aqui, e, neste caso, o valor calculado por SAED seria inferior ao reportado. A distância entre os metais esperada para o hidroxissulfato de zinco ( $3,16 \text{ \AA}$ , considerando um múltiplo de  $\sqrt{7}$  do parâmetro de rede  $a$ , com  $a = 8,36 \text{ \AA}$ <sup>146</sup>) também é superior ao valor calculado aqui.

**Figura 82.** Imagens de MEV (a) em diferentes magnificações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) da OSK-Ni.



### 12.2.3. Diadochy da osakaíta com Co (OSK-Co)

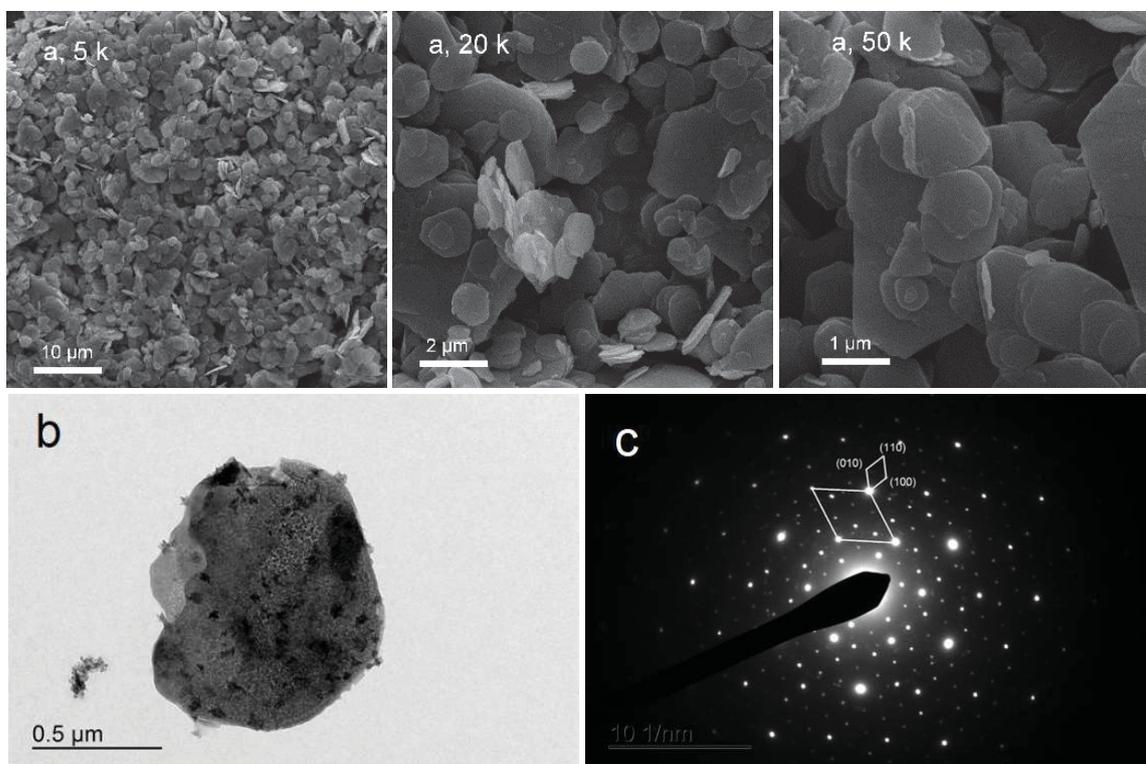
A **Figura 83** mostra que as partículas de **OSK-Co** também continuaram exibindo morfologias de placas com diâmetro entre 1 e 5 μm e, embora suas bordas se mostrem

arredondadas, pode-se notar alguns ângulos de  $120^\circ$ , relacionados à simetria hexagonal dos cristais originais de osakaíta.

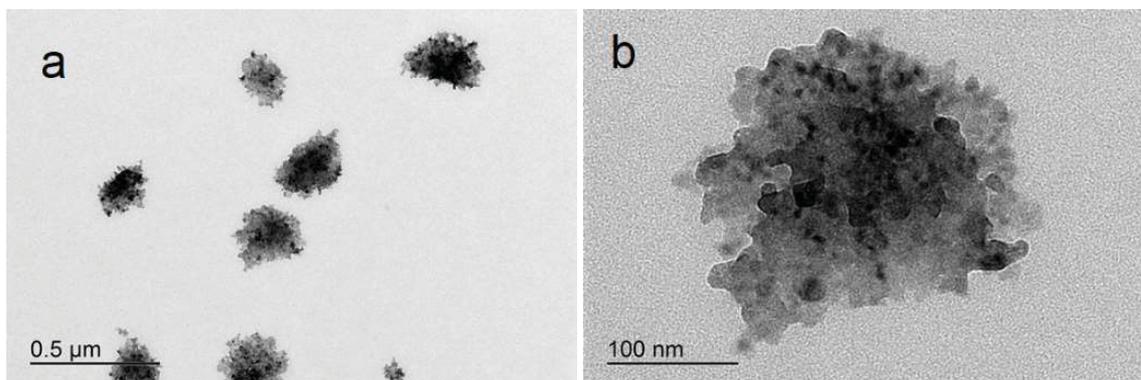
O espectro de SAED mostra um padrão de difração característico de um cristal de simetria hexagonal, cujo parâmetro de rede  $a$  calculado foi de  $(8,27 \pm 0,02) \text{ \AA}$ , valor semelhante ao calculado para a osakaíta, de  $8,29 \text{ \AA}$ . As distâncias entre os metais foram calculadas como  $3,13 \text{ \AA}$ . A imagem de MET (**Figura 83b**) mostra que há na partícula cristalina, a presença de partículas muito menores — da ordem de  $200 \text{ nm}$  de diâmetro — que estão distribuídos ao longo de toda a amostra. Essas nanopartículas amorfas também foram observadas nas amostras de OSK-Ni.

A **Figura 84** mostra essas partículas com mais detalhes, onde pode-se perceber que são aglomerados de partículas menores de *ca.*  $10 \text{ nm}$  de diâmetro. Essa morfologia já foi reportada para a espécie  $\alpha\text{-MnO}_2$ .<sup>345</sup> Essa fase, contudo, se refere a um grupo de materiais que contém vários minerais do tipo  $\alpha\text{-MnO}_2$  e sua identificação exata se mostra bastante difícil com as técnicas analíticas utilizadas.<sup>346,347</sup>

**Figura 83.** Imagens de MEV (a) em diferentes ampliações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) de OSK-Co.



**Figura 84.** Micrografias eletrônicas de transmissão mostrando as partículas de impurezas encontradas aglomeradas ao OSK-Co (a) e maiores detalhes da partícula central (b).



#### 12.2.4. Diadochy da osakaíta com com Mn (OSK-Mn)

Na **Figura 85** estão dispostas as imagens de microscopia eletrônica de varredura do produto diadochy de **OSK-Mn**.

Observa-se que em meio aos cristais de simetria hexagonal, de aproximadamente 2 μm de diâmetro, há a presença de partículas menores por toda a amostra. Essas partículas esféricas de aproximadamente 100 nm de diâmetro podem ser vistas a imagem de microscopia eletrônica de transmissão e aparecem tanto agregadas a si mesmas quanto nos cristais hexagonais.

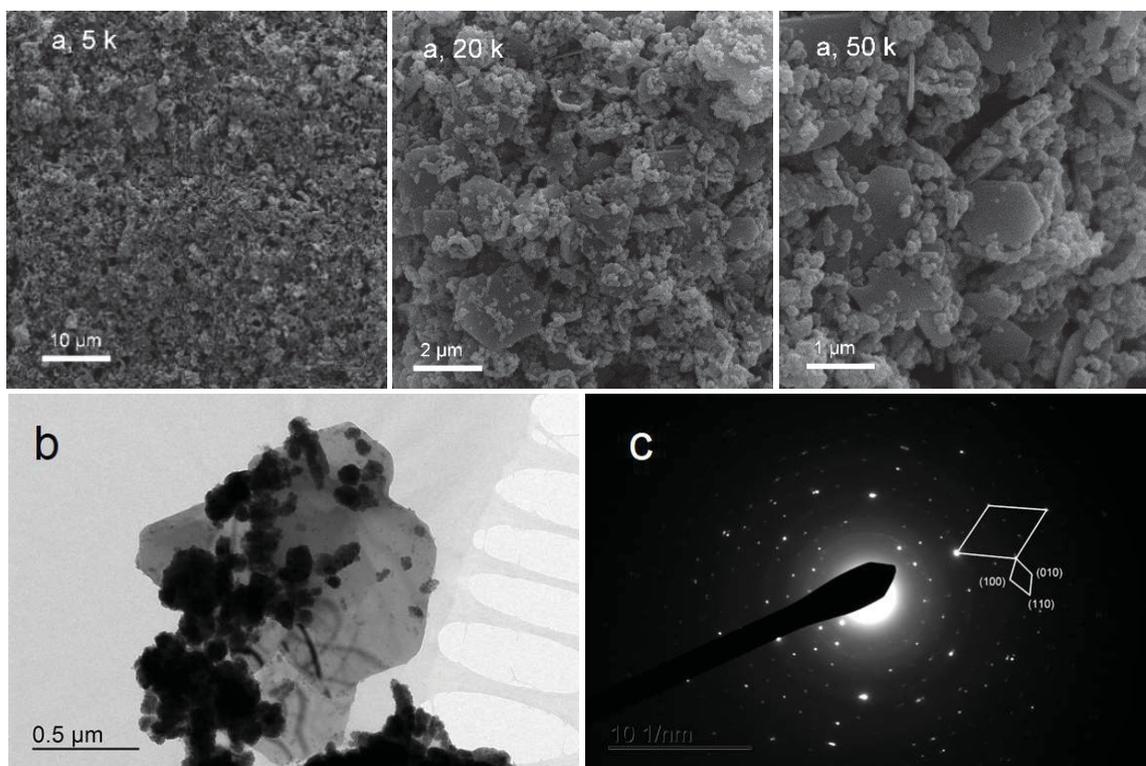
A imagem de MET mostra com mais clareza que as impurezas variam em tamanho, com partículas de diâmetro inferior a 50 nm. A análise de difração de elétrons em área selecionada resultou em um espectro bastante distorcido, embora assemelhe-se com um padrão de difração de um cristal de simetria hexagonal.

Os parâmetros de rede  $a = b$  da célula unitária hexagonal do cristal foram calculados como iguais a  $(8,06 \pm 0,10) \text{ \AA}$  — medida condizente com o parâmetro de rede do hidroxissulfato de zinco e dos materiais estudados neste trabalho. Quanto às distâncias entre os metais foi calculado um valor de  $(3,15 \pm 0,01) \text{ \AA}$ , valor semelhante aos valores calculados para os outros materiais.

Pode-se concluir, que a análise de SAED não é uma técnica que confirme o sucesso da reação diadochy, visto que não diferencia os valores dos parâmetros de rede e de distâncias entre os metais dos materiais de origem e dos produtos de substituição. Ela se mostrou, todavia, útil para o estudo de cristalinidade dos materiais resultantes, além disso, uma vez que o sucesso de substituição no domínio intralamelar seja confirmado, pode-se assumir que esses materiais são, de fato, produtos de substituição isomórfica, visto a invariabilidade do padrão de difração

de monocristais de simetria hexagonal, e as tendências nos valores de distância (entre metais e parâmetros de rede) das estruturas cristalinas.

**Figura 85.** Imagens de MEV (a) em diferentes magnificações (5, 20 e 50 mil vezes), micrografia eletrônica de transmissão (b) e espectro de SAED (c) da OSK-Mn.

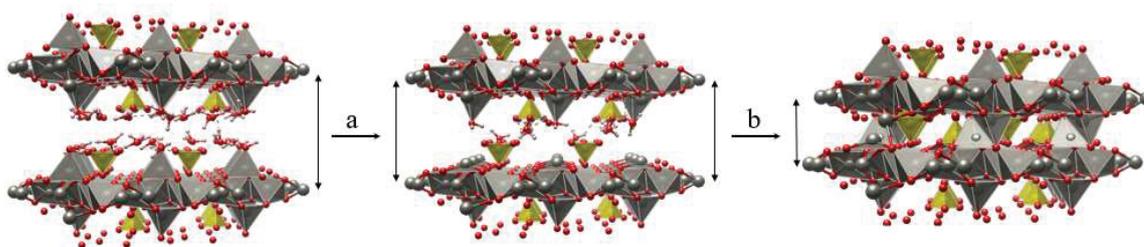


Acredita-se, contudo, que a substituição isomórfica tenha sido realizada com sucesso, pois os processos de lavagem dos materiais favoreceriam a dessorção das espécies de  $M^{2+}$  em solução se estivessem aderidas às lamelas por interações eletrostáticas (fisissorção), além disso, o procedimento de reação conta com altas concentrações de  $Na^+$ , o que diminui a possibilidade de adsorção de outras espécies catiônicas às lamelas, permitindo unicamente a incorporação ao domínio interlamelar como forma de manutenção desses íons bivalentes no material final — manutenção, esta, confirmada pelas análises de DR-UV/VIS/NIR e EDS. Contudo, já foram reportadas tentativas de se sintetizar HDLs contendo  $Y^{3+}$  e  $Ti^{4+}$ , que resultaram em materiais de Ti e Y como partículas segregadas, sem a inserção dessas espécies nos octaedros de  $MO_6$  das lamelas — sem a incorporação/substituição.<sup>348,349</sup> Esse fenômeno pode ter ocorrido com as amostras envolvendo a troca com  $Mn^{2+}$ , que, embora tenha mostrado parâmetros de rede não basais semelhantes ao esperado para a osakaíta, mostra ausência das bandas de transição vibracional conhecidas dos hidroxissulfatos de zinco nos espectros de FTIR (Figura 77b), além de apresentar em seu difratograma de raios X (Figura 77a) um parâmetro de rede basal bem

menor que o da osakaíta original. Pode-se levantar a discussão sobre essa presença da osakaíta evidenciada por SAED e não vista por outras técnicas como FTIR e PXRD. O parâmetro de rede basal inferior pode significar uma modificação na estrutura cristalina do material — que ainda mantém a composição de suas lamelas —, que poderia ocorrer por dois mecanismos (**Figura 86**):

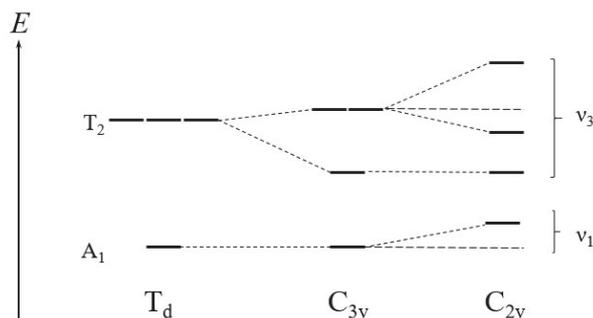
- a. exclusão de moléculas de água previamente intercaladas, fazendo com que a estrutura do tipo osakaíta — hidroxissulfato de zinco,  $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ , mais hidratado,  $n = 5$ , com  $d = 10,8 \text{ \AA}^{146}$  — se transforme nas fases de hidroxissulfato de zinco menos hidratadas, variando, em ordem de desidratação, às estruturas do tipo namuwita ( $n = 4$ , com  $d = 10,54 \text{ \AA}$ ),<sup>192,350</sup> e lahnsteinita ( $n = 3$ ,  $d = 9,25 \text{ \AA}^{244}$ ), além de metafases já obtidas em outros trabalhos com  $n = 2,5$ ,<sup>5</sup> 2, e até uma fase mono-hidratada,<sup>25,243</sup> e
- b. pela reação de ancoragem do ligante sulfato (reação conhecida por ocorrer em maiores temperaturas)<sup>351</sup> formando pontes entre as lamelas resultando em uma redução do parâmetro de rede basal pela contração do espaço interlamelar e levando à formação de um material tridimensional (**Figura 86**).

**Figura 86.** Representação esquemática dos mecanismos de diminuição da distância basal para a estrutura da osakaíta.



Esse fenômeno também modificaria as bandas de vibração vistas no FTIR, visto que sua simetria partiria de um  $C_{3v}$ , com as bandas de vibração já discutidas em §9 para uma simetria  $C_{2v}$ , o que refletiria nos seus modos normais de vibração e energias envolvidas nestes. Isso pode explicar os desdobramentos vistos na região da banda do modo  $\nu_3$  do sulfato no espectro de FTIR da **OSK-Mn**, atribuído às vibrações de estiramento  $\nu(S-O)$  (**Figura 87**).<sup>82,206,276,352</sup>

**Figura 87.** Diagrama de níveis de energia vibracional em relação à simetria de grupos tetraédricos, de  $T_d$ ,  $C_{3v}$  e  $C_{2v}$ .



Considerando a distância basal calculada a partir do difratograma de raios X da **OSK-Mn**, na **Figura 77a**, de  $7,49 \text{ \AA}$ , pode-se concluir que apenas a desidratação não é suficiente para justificar a diminuição do espaçamento basal do material. Considera-se, portanto, que houve a formação de pontes de sulfato, modificando a simetria dos ligantes a  $C_{2v}$ . Stanimirova, Kerestejian & Kirov, contudo, conseguiram detectar uma fase metaestável (metafase) da osakaíta intercalada com apenas uma molécula de água por meio da utilização de zeólita X agente secante de atmosfera. Essa fase mostra um espaçamento basal ainda menor que o obtido neste experimento, com um  $d = 7,22 \text{ \AA}$ .<sup>25</sup>

Quanto à análise do espectro de FTIR, pode-se justificar o não-aparecimento das bandas esperadas por conta da maior população de óxido de manganês na amostra, que resulta no aumento proporcional das intensidades normalizadas das bandas de  $\alpha\text{-MnO}_2$  e da diminuição proporcional das bandas do hidroxissal, que acabam por serem sobrepostas, e não possibilitando verificar a mudança das vibrações dos ligantes sulfato.

É importante ressaltar que embora os dados de FTIR e de PXRD se conflitem com os de SAED nas amostras de **OSK-Mn** — o que poderia levar a crer que a reação diadochy não foi bem sucedida —, o mesmo não acontece com a amostra de **GOR-Mn**, que, além de apresentar os parâmetros de rede basais e não-basais esperados para a gordaíta nos espectros de PXRD e SAED, também mostra as transições vibracionais conhecidas do mineral — mesmo que em ambas as amostras se veja a presença de contaminação por  $\alpha\text{-MnO}_2$ . Ainda assim, se sabe que a presença da estrutura caracterizada da gordaíta não comprova o sucesso da reação diadochy Zn/Mn. Uma técnica analítica de especificação, capaz de detectar espécies diferentes de Mn, de diferentes estados de oxidação, poderia ser de grande utilidade.<sup>353</sup>

### 12.2.5. Diadochy da osakaíta com cátions trivalentes

Como pares diadóchicos, também foram investigados os sistemas Zn/Fe<sup>II</sup> e Zn/Cr<sup>III</sup>, contudo, provavelmente por conta da acidez de Lewis dos íons substituintes, as estruturas originais foram destruídas. O Fe<sup>2+</sup>, nas condições de reação, foi oxidado a Fe<sup>3+</sup>. O tratamento da osakaíta tanto com Fe<sup>3+</sup> quanto com Cr<sup>3+</sup> levaria à formação de HDLs, com a adição de espécies trivalentes no domínio intralamelar da estrutura do tipo osakaíta, levando a um excesso de cargas positivas e a necessidade de intercalação de outras espécies negativas. As lamelas dos HDLs, em geral, têm estrutura semelhante às lamelas da brucita — Mg(OH)<sub>2</sub> — ou bayerita/gibbsita — Al(OH)<sub>3</sub> —,<sup>354,355</sup> que são formadas apenas de octaedros MO<sub>6</sub> ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *b*. O sucesso da reação diadochy com a osakaíta e cátions metálicos trivalentes levaria à formação de um HDL com estrutura lamelar de folhas interrompidas decoradas,<sup>182</sup> um sistema inédito para o conhecimento do autor.

### 13. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível realizar o estudo de diferentes métodos de síntese dos HSLs do tipo gordaíta e osakaíta. Percebeu-se que a metodologia mais reportada para a síntese da gordaíta resulta frequentemente na formação de fases impuras, apresentando contaminação de osakaíta — hidroxissal não-trocador catiônico. Estudando-se este método percebeu-se que a duração da síntese pode ser diminuída, não necessitando das 120 h de reação, além de não ser necessário que os reagentes sejam  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{NaCl}$ , visto que eles atuam simplesmente como fontes de íons (podendo ser trocados por  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ou outras fontes que não interfiram na reação). Essa reação, contudo, não é o único método possível para a obtenção da gordaíta, sendo ela facilmente sintetizada por outras metodologias, tal como a adição de hidróxido de sódio em solução contendo íons  $\text{Zn}^{2+}$  e o método hidrotermal em presença de íons acetato — metodologia descrita neste trabalho que rendeu a formação de fases puras de gordaíta, com cristais bem formados e organizados, com alta cristalinidade. Essa síntese, além de resultar em um produto de maior qualidade, é facilmente realizada, ocorre em meio homogêneo, sem agitação e em uma reação muito mais curta.

Embora a gordaíta — de zinco — apresente grande facilidade em se formar, em diferentes métodos, análogos com outros metais de transição *viz.*  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  não foram formados em nenhuma metodologia de síntese direta estudada neste trabalho.

A reação diadochy se mostrou como interessante alternativa de obtenção indireta desses materiais, contudo, resultando em produtos de substituição isomórfica parcial, mostrando bons resultados de substituição para os pares diadóchicos Zn/Ni, Zn/Co e Zn/Mn — embora a reação com  $\text{Mn}^{2+}$  leve à formação de uma mistura de fases de hidroxissal (potencialmente substituído) com nanopartículas de  $\alpha\text{-MnO}_2$  segregadas. A reação do par Cu/Ni levou à destruição da estrutura lamelar do hidroxissal. O grande sucesso das reações diadochy com os pares Zn/Ni e Zn/Co foi confirmado por técnicas analíticas como análise química por ICP-OES, que, somado com a informação cristalográfica de SAED, PDRX e as espectroscopias FTIR e DR-UV/VIS/NIR, dão a certeza de que os íons substituintes estão no domínio intralamelar, mimetizando os minerais já encontrados na natureza com estrutura de hidroxissais duplos lamelares com  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , e hidroxissais triplos lamelares, com  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . Acredita-se que os metais substituam principalmente os sítios octaédricos das lamelas, o que é visto pelas transições eletrônicas mostradas pelos espectros de DR-UV/VIS/NIR. Analisando-se os resultados dessa técnica, com o auxílio de conhecimentos da teoria do campo ligante e suas aplicações, pôde-se concluir que neste experimento os íons substituintes mostram uma

preferência aos sítios octaédricos, mesmo considerando que apenas  $\frac{1}{4}$  de todos os íons zinco(II) disponíveis para troca se encontram em geometria tetraédrica.

A análise de difração de elétrons em área selecionada (SAED), junto da microscopia eletrônica de transmissão (MET), se mostram como técnicas importantes para analisar o sucesso das reações de substituição isomórfica (diadochy), uma vez que a substituição já tenha sido confirmada, visto que é possível a comparação dos parâmetros de rede das lamelas com pequenos desvios, embora, por conta disso, não se possa garantir a substituição de fato — apenas a manutenção da estrutura cristalina dos produtos. Essa técnica é complementada pela análise por difratometria de raios X de pó (PXRD), que dá a informação do parâmetro de rede basal. Na ausência de materiais com grandes cristais — perfeitos para a análise de difração de raios X de monocristal, e portanto resolução estrutural completa — essas técnicas se mostram a melhor fonte de informações desses microcristais.

Os resultados deste trabalho mostram que além da sua capacidade de troca aniônica e catiônica pelos métodos de intercalação, a gordaíta e a osakaíta também mostram capacidade de troca catiônica por meio de reações de substituição isomórfica no domínio intralamelar.

A interconversão entre as fases de gordaíta e osakaíta foi estudada neste trabalho, permitindo a conclusão de que a fase de osakaíta é termodinamicamente mais estável que a fase de gordaíta, comparando-se os hidroxissulfatos de zinco, sendo facilmente formada no processo de purificação da gordaíta. Além disso, a conversão da osakaíta em gordaíta se mostra dificultada, ocorrendo apenas em situações de altas concentrações de cloreto.

Recomenda-se uma revisão da nomenclatura desses materiais a fim de se fortalecer a linguagem científica acerca dos materiais lamelares e da química dos HSLs.

A aplicação dos conceitos da química teórica, com os métodos qualitativos simples envolvendo Teoria de Grupos, Teoria do Orbital Molecular, e as Teorias do Campo Cristalino e do Campo Ligante, assim como os métodos quantitativos para os cálculos de energia e resolução de funções de onda ou de densidade eletrônica como os *ab initio* ou os semi-empíricos como a Teoria do Funcional da Densidade podem apresentar grande utilidade para se explicar os fenômenos físico-químicos envolvidos na química dos materiais lamelares, tais como reações de intercalação, mecanismos de reações de ancoragem, interpretação de medidas de espectroscopias rotacional, vibracional e eletrônica, assim como a atribuição mais precisa das bandas de absorção e, naturalmente, para o melhor entendimento da natureza das ligações químicas nos hidroxissais lamelares e seus semelhantes.

## 14. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuação dos estudos de como a síntese da gordaíta se dá pelo método da hidrólise do ZnO, reações com proporções intermediárias de  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  poderiam auxiliar na compreensão dos efeitos da concentração desses íons sobre a cristalinidade. Além disso, o mesmo experimento realizado neste trabalho, mas mantendo-se a concentração de cloreto adicionada e variando-se a de sulfato pode auxiliar no entendimento de como a fase de simonkolléita — e não mais a osakaíta — compete com a gordaíta quando o reagente limitante é o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Identificar as bandas de vibração em regiões de  $\bar{\nu} > 3000 \text{ cm}^{-1}$  que ocorrem nos espectros de infravermelho da **GOR-OAc** e da **OSK-OAc** por meio de um estudo mais detalhado seria interessante para um melhor conhecimento do espectro. Estes materiais mostram partículas muito cristalinas e organizadas o suficiente para um maior discernimento transições vibracionais, o que os torna candidatos interessantes para um estudo de estrutura cristalina por meio de espectros de FTIR. Este estudo poderia ser acompanhado de resultados provenientes da química teórica, lançando-se mão de métodos mais refinados que os utilizados neste trabalho, o que geraria uma riqueza ainda maior de informações sobre os materiais obtidos.

Outros experimentos de substituição isomórfica pelo processo diadochy com maior controle das variáveis, como temperatura e tempo de reação se mostram necessárias para o melhor entendimento do sistema. Dentre as outras análises que poderiam ajudar a compreender melhor o sistema e a confirmar o sucesso das reações de substituição isomórfica estão as espectroscopias de raios X — XPS, XAS e EXAFS — que poderiam dar uma melhor ideia sobre a estrutura eletrônica desses materiais. Além disso, a espectroscopia Raman poderia auxiliar na compreensão dos fenômenos vibracionais e complementar as informações já fornecidas pela espectroscopia de infravermelho.

Estudos da reatividade da gordaíta como trocador catiônico e aniônico estão surgindo na literatura. A tentativa de se intercalar espécies orgânicas absorvedoras de radiação ultravioleta para a aplicação como protetores solares em compósitos se mostra um estudo interessante para o material.

Estudos de química teórica mais robustos podem ser utilizados para melhorar ainda mais o entendimento do sistema. Sugere-se o uso de métodos que consideram o HSL como o sistema químico no estado sólido que é, definido os autovalores do hamiltoniano como um sistema de ondas planas, utilizando, por exemplo, a Teoria do Funcional da Densidade com condições de

contorno, considerando o material lamelar como um cristal perfeito com periodicidade espacial — com simetria translacional — para se resolver o hamiltoniano e aproximar os resultados.

## REFERÊNCIAS

- 1 Arizaga, G. G. C., Satyanarayana, K. G. & Wypych, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics** **178**, 1143–1162, 2007.
- 2 Maruyama, S. A., Tavares, S. R., Leitão, A. A. & Wypych, F. Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: A novel alternative blue pigment. **Dyes and Pigments** vol. 128 158–164, 2016.
- 3 Maruyama, S. A., Westrup, K. C. M., Nakagaki, S. & Wypych, F. Immobilization of a cationic manganese(III) porphyrin on lithium gordaite ( $\text{LiZn}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), a layered hydroxide salt with cation exchange capacity. **Applied Clay Science** **139**, 108–111, 2017.
- 4 Stanimirova, T. Exchange reactions of zinc hydroxide-sulfate minerals in halide solutions. **Applied Clay Science** **168**, 396–408, 2019.
- 5 Stanimirova, T., Delcheva, Z. & Petrova, N. New phase obtained at mutual transformations of zinc hydroxy-salts. **Bulgarian Chemical Communications** **50**, 63–72, 2018.
- 6 Rojas, R. Effect of particle size on copper removal by layered double hydroxides. **Chemical Engineering Journal** **303**, 331–337, 2016.
- 7 Newman, S. P. & Jones, W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry** **148**, 26–40, 1999.
- 8 Faramawy, S. et al. The activity of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with nitrogen-containing anions towards the removal of carbon dioxide from natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering** **54**, 72–82, 2018.
- 9 Muster, T. H. & Cole, I. S. The protective nature of passivation films on zinc: Surface charge. **Corrosion Science** **46**, 2319–2335, 2004.
- 10 Yoo, J. D., Volovitch, P., Abdel Aal, A., Allely, C. & Ogle, K. The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel. **Corrosion Science** **70**, 1–10, 2013.
- 11 Wang, L. et al. Partially dehydrated zinc hydroxide sulfate nanoplates reinforced coating for corrosion protection. **Chemical Engineering Journal** **373**, 8–22, 2019.
- 12 Langklotz, U., Babutzka, M., Schneider, M. & Burkert, A. The combination of minimally invasive electrochemical investigations and FTIR-spectroscopy to analyze atmospheric corrosion product layers on zinc. **Materials and Corrosion** **70**, 1314–1325, 2019.
- 13 Colombo, K., Maruyama, S. A., Yamamoto, C. I. & Wypych, F. Intercalation of molybdate ions into Ni/Zn layered double hydroxide salts: Synthesis, characterization, and preliminary catalytic activity in methyl transesterification of soybean oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society** **28**, 1315–1322, 2017.
- 14 Demel, J. et al. Insight into the structure of layered zinc hydroxide salts intercalated with dodecyl sulfate anions. **Journal of Physical Chemistry C** **118**, 27131–27141, 2014.
- 15 Demel, J. et al. Inorganic-organic hybrid materials: Layered zinc hydroxide salts with intercalated porphyrin sensitizers. **Journal of Physical Chemistry C** **114**, 16321–16328, 2010.
- 16 Zimmermann, A., Jaeger, S., Zawadzki, S. F. & Wypych, F. Synthetic zinc layered hydroxide salts intercalated with anionic azo dyes as fillers into high-density

- polyethylene composites: First insights. **Journal of Polymer Research** **20**, 2013.
- 17 Gomez, N. A. G., Maruyama, S. A., Leuteritz, A. & Wypych, F. Composites of polyethylene and layered cobalt hydroxide salts as potential ultraviolet radiation absorbers. **Polymer Bulletin** **77**, 255–273, 2020.
- 18 Shinagawa, T. et al. Oriented Transformation from Layered Zinc Hydroxides to Nanoporous ZnO: A Comparative Study of Different Anion Types. **Inorganic Chemistry** **57**, 13137–13149, 2018.
- 19 Vilminot, S., Richard-plouet, M., Andre, G. & Swierczynski, D. Hydrothermal Synthesis in the System Ni(OH)<sub>2</sub>-NiSO<sub>4</sub>: Nuclear and Magnetic Structures and Magnetic Properties of Ni<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. **Inorganic Chemistry** **42**, 6859–6867, 2003.
- 20 Rabu, P., Delahaye, É. & Rogez, G. Hybrid interfaces in layered hydroxides: magnetic and multifunctional superstructures by design. **Nanotechnology Reviews** 2011.
- 21 Delahaye, É. et al. New layered organic-inorganic magnets incorporating azo dyes. **Journal of Materials Chemistry** **19**, 6106–6115, 2009.
- 22 Taibi, M. et al. Layered nickel hydroxide salts: Synthesis, characterization and magnetic behaviour in relation to the basal spacing. **Journal of Materials Chemistry** **12**, 3238–3244, 2002.
- 23 Maruyama, S. A., Krause, F., Filho, S. R. T., Leitão, A. A. & Wypych, F. Synthesis, cation exchange and dehydration/rehydration of sodium gordaite: NaZn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)Cl·6H<sub>2</sub>O. **Applied Clay Science** **146**, 100–105, 2017.
- 24 Delcheva, Z., Stanimirova, T., Petrova, N. & Tacheva, E. Thermal decomposition of bromine gordaite: NaZn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)Br·6H<sub>2</sub>O. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** **5**, 2019.
- 25 Stanimirova, T., Kerestedjian, T. & Kirov, G. Dehydration and rehydration of Zn-hydroxy sulfate minerals with interrupted decorated hydroxide sheets. **Applied Clay Science** **135**, 16–26, 2017.
- 26 Stanimirova, T., Petrova, N. & Kirov, G. Thermal decomposition of zinc hydroxy-sulfate-hydrate minerals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** **125**, 85–96, 2016.
- 27 IUPAC. **NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY SECOND EDITION DEFINITIVE RULES 1970 ISSUED BY THE COMMISSION ON THE NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY: Definitive Rules 1970, Issued by the Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry**. London Butterworths, 1971.
- 28 IUPAC. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005, Issued by the Division of Chemical Nomenclature and Structure Representation in collaboration with the Division of Inorganic Chemistry**. 2005.
- 29 IUPAC. **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. <https://goldbook.iupac.org/> (2019).
- 30 Bear, I. J. et al. Structures of the basic zinc sulfates 3Zn(OH)<sub>2</sub>·ZnSO<sub>4</sub>·mH<sub>2</sub>O, m = 3 and 5. **Acta Crystallographica Section B Structural Science** **42**, 32–39, 1986.
- 31 Maier, C. G., Parks, G. S. & Anderson, C. T. The free energy of formation of zinc oxide. **Journal of the American Chemical Society** **48**, 2564–2576, 1926.
- 32 Wang, M., Jiang, L., Kim, E. J. & Hahn, S. H. Electronic structure and optical properties of Zn(OH)<sub>2</sub>: LDA+U calculations and intense yellow luminescence. **RSC Advances** **5**, 87496–87503, 2015.
- 33 Wang, J., Hou, S., Chen, H. & Xiang, L. Defects-induced room temperature ferromagnetism in ZnO nanorods grown from ε-Zn(OH)<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry C** **118**, 19469–19476, 2014.

- 34 Wang, J., Ma, P. & Xiang, L. Effects of NaOH on formation of ZnO nanorods from  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>. **Materials Letters** **141**, 118–121, 2015.
- 35 Zarębska, K., Kwiatkowski, M., Gniadek, M. & Skompska, M. Electrodeposition of Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO thin films and nanosheet-like Zn seed layers and influence of their morphology on the growth of ZnO nanorods. **Electrochimica Acta** **98**, 255–262, 2013.
- 36 TOMA, H. E. F. **NOMENCLATURA BASICA DE QUIMICA INORGANICA ADAPTACAO SIMPLIFICADA, ATUALIZADA E COMENTADA DAS REGRAS DA IUPAC PARA A LINGUA PORTUGUESA**. BLUCHER.
- 37 Stark, M. S., Kuntz, K. L., Martens, S. J. & Warren, S. C. Intercalation of Layered Materials from Bulk to 2D. **Advanced Materials** **31**, 1808213, 2019.
- 38 Inagaki, M. Applications of graphite intercalation compounds. **Journal of Materials Research** **4**, 1560–1568, 1989.
- 39 Noel, M. & Santhanam, R. Electrochemistry of graphite intercalation compounds. **Journal of Power Sources** **72**, 53–65, 1998.
- 40 Poul, L., Jouini, N. & Fiévet, F. Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal) Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. 2000.
- 41 Lévy, F. Single-crystal growth of layered crystals. **Il Nuovo Cimento B Series** **11 38**, 359–368, 1977.
- 42 Frank, F. C. The influence of dislocations on crystal growth. **Discussions of the Faraday Society** vol. 5 48–54, 1949.
- 43 Langer, J. S. Instabilities and pattern formation in crystal growth. **Reviews of Modern Physics** **52**, 1–28, 1980.
- 44 Penn, R. L. & Banfield, J. F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. **Geochimica et Cosmochimica Acta** **63**, 1549–1557, 1999.
- 45 Coleman, J. N. et al. Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. **331**, 568–572, 2011.
- 46 Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S. & Coleman, J. N. Liquid exfoliation of layered materials. **Science** **340**, 72–75, 2013.
- 47 Zhao, M. Q., Zhang, Q., Huang, J. Q. & Wei, F. Hierarchical nanocomposites derived from nanocarbons and layered double hydroxides - Properties, synthesis, and applications. **Advanced Functional Materials** vol. 22 675–694, 2012.
- 48 Shi, X. D. et al. Sound velocity and attenuation in single-crystal C60. **Physical Review Letters** **68**, 827–830, 1992.
- 49 Krishnan, A., Dujardin, E. & Ebbesen, T. Young's modulus of single-walled nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics** **58**, 14013–14019, 1998.
- 50 Yu, M. F. et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science** **287**, 637–640, 2000.
- 51 Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science** **321**, 385–388, 2008.
- 52 Blakslee, O. L., Proctor, D. G., Seldin, E. J., Spence, G. B. & Weng, T. Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite. **Journal of Applied Physics** **41**, 3373–3382, 1970.
- 53 Telling, R. H., Pickard, C. J., Payne, M. C. & Field, J. E. Theoretical strength and cleavage of diamond. **Physical Review Letters** **84**, 5160–5163, 2000.
- 54 Yu, M. F., Files, B. S., Arepalli, S. & Ruoff, R. S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. **Physical Review Letters** **84**, 5552–5555, 2000.

- 55 Boylan, J. & AZoM. Carbon - Graphite Materials. **Materials World** **4**, 707–708, 1996.
- 56 Qingkun, L., Yi, S., Zhiyuan, L. & Yu, Z. Lonsdaleite - A material stronger and stiffer than diamond. **Scripta Materialia** **65**, 229–232, 2011.
- 57 Makarova, T. L. Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes. **Semiconductors** vol. 35 243–278, 2001.
- 58 Wildöer, J. W. G., Venema, L. C., Rinzler, A. G., Smalley, R. E. & Dekker, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. **Nature** **391**, 59–62, 1998.
- 59 Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. in **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals** 11–19, World Scientific Publishing Co., 2009. doi:10.1142/9789814287005\_0002.
- 60 García, N., Esquinazi, P., Barzola-Quiquia, J. & Dusari, S. Evidence for semiconducting behavior with a narrow band gap of Bernal graphite. **New Journal of Physics** **14**, 053015, 2012.
- 61 De, A. & Pryor, C. E. Electronic structure and optical properties of Si, Ge and diamond in the lonsdaleite phase. **Journal of Physics Condensed Matter** **26**, 045801, 2014.
- 62 Haddon, R. C. et al. C60 thin film transistors. **Applied Physics Letters** **67**, 121, 1995.
- 63 Ebbesen, T. W. et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature** **382**, 54–56, 1996.
- 64 Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. & Fuhrer, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>. **Nature Nanotechnology** **3**, 206–209, 2008.
- 65 Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C. E. & de With, G. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. **Powder Technology** **221**, 351–358, 2012.
- 66 Yu, R. C., Tea, N., Salamon, M. B., Lorents, D. & Malhotra, R. Thermal conductivity of single crystal C60. **Physical Review Letters** **68**, 2050–2053, 1992.
- 67 Berber, S., Kwon, Y. K. & Tománek, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. **Physical Review Letters** **84**, 4613–4616, 2000.
- 68 Kim, P., Shi, L., Majumdar, A. & McEuen, P. L. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. **Physical Review Letters** **87**, 215502-1-215502-4, 2001.
- 69 Seol, J. H. et al. Two-dimensional phonon transport in supported graphene. **Science** **328**, 213–216, 2010.
- 70 Fukushima, H., Drzal, L. T., Rook, B. P. & Rich, M. J. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites. in **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** vol. 85 235–238, 2006.
- 71 Fan, Q. et al. Theoretical investigations of group IV alloys in the Lonsdaleite phase. **Journal of Materials Science** **53**, 2785–2801, 2018.
- 72 Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R. & Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon** **39**, 507–514, 2001.
- 73 Jaymand, M. Synthesis and characterization of an exfoliated modified syndiotactic polystyrene/Mg-Al-layered double-hydroxide nanocomposite. **Polymer Journal** **43**, 186–193, 2011.
- 74 Henrique Cury Camargo, P., Gundappa Satyanarayana, K. & Wypych, F. **Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities**. *Materials Research* vol. 12 www.scirus.com.
- 75 Zimmermann, A. Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com Ânions cloreto e corantes azo. 2014.
- 76 Zammarano, M., Franceschi, M., Bellayer, S., Gilman, J. W. & Meriani, S. Preparation

- and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. **Polymer** **46**, 9314–9328, 2005.
- 77 Li, D., Xu, X., Xu, J. & Hou, W. Poly(ethylene glycol) haired layered double hydroxides as biocompatible nanovehicles: Morphology and dispersity study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** **384**, 585–591, 2011.
- 78 Huang, S. et al. Immobilization of Co-Al layered double hydroxides on graphene oxide nanosheets: Growth mechanism and supercapacitor studies. **ACS Applied Materials and Interfaces** **4**, 2242–2249, 2012.
- 79 Song, Y. et al. Self-assembled hierarchical porous layered double hydroxides by solvothermal method and their application for capacitors. **Microporous and Mesoporous Materials** **148**, 159–165, 2012.
- 80 Stimpfling, T. & Leroux, F. Supercapacitor-type behavior of carbon composite and replica obtained from hybrid layered double hydroxide active contained. **Chemistry of Materials** **22**, 974–987, 2010.
- 81 Vialat, P. et al. High-Performing Monometallic Cobalt Layered Double Hydroxide Supercapacitor with Defined Local Structure. 1–12, 2014  
doi:10.1002/adfm.201400310.
- 82 Peak, D., Ford, R. G. & Sparks, D. L. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science** **218**, 289–299, 1999.
- 83 Ardanuy, M. & Velasco, J. I. Mg-Al Layered double hydroxide nanoparticles. Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix. **Applied Clay Science** **51**, 341–347, 2011.
- 84 Lin, Y. J., Li, D. Q., Evans, D. G. & Duan, X. Modulating effect of Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin. **Polymer Degradation and Stability** **88**, 286–293, 2005.
- 85 Jaeger, S., Leuteritz, A., Freitas, R. A. De & Wypych, F. Rheological properties of low-density polyethylene filled with hydrophobic Co ( Ni ) -Al layered double hydroxides. 2019 doi:10.1590/0104-1428.09717.
- 86 Wypych, F., Jaeger, S., Zimmermann, A., Zawadzki, S. F. & Amico, S. C. Zinc layered hydroxide salts: intercalation and incorporation into low-density polyethylene. **Polímeros** **24**, 673–682, 2015.
- 87 Gómez, N. A. G., Silva, G. M., Wilhelm, H. M. & Wypych, F. Zn<sub>2</sub>Al Layered Double Hydroxides Intercalated with Nitrate and p-Aminobenzoate as Ultraviolet Protective Agents in Low-Density Polyethylene Nanocomposites and Natural Insulating Oils. **Article J. Braz. Chem. Soc** **00**, 1–11, 2019.
- 88 Silva, M. L. N. da, Marangoni, R., Schreiner, W. H., Silva, A. H. da & Wypych, F. Compósitos de poli(álcool vinílico) contendo hidroxissais lamelares de zinco, intercalados com corantes aniônicos azo (tropaeolina 0 e tropaeolina 00). **Polímeros Ciência e Tecnologia** **23**, 248–256, 2013.
- 89 Velu, S., Shah, N., Jyothi, T. M. & Sivasanker, S. Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials** **33**, 61–75, 1999.
- 90 Reichle, W. T., Kang, S. Y. & Everhardt, D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis** **101**, 352–359, 1986.
- 91 Labajos, F. M., Rives, V. & Ulibarri, M. A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. **Journal of Materials Science** **27**, 1546–1552, 1992.

- 92 Li, F., Liu, J., Evans, D. G. & Duan, X. Stoichiometric Synthesis of Pure  $MFe_2O_4$  ( $M =$  Mg, Co, and Ni) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors. **Chemistry of Materials** **16**, 1597–1602, 2004.
- 93 Desigaux, L. et al. Self-assembly and characterization of layered double hydroxide/DNA hybrids. **Nano Letters** **6**, 199–204, 2006.
- 94 Pitard, B. Supramolecular assemblies of DNA delivery systems. *Somatic Cell and Molecular Genetics* vol. 27 5–15, 2002.
- 95 Vial, S., Ghanbaja, J. & Forano, C. Precipitation of  $Zn_2Al$  LDH by urease enzyme. **Chem. Commun.** **0**, 290–292, 2006.
- 96 Kuma, K., Paplawsky, W., Gedulin, B. & Arrhenius, G. Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere** **19**, 573–601, 1989.
- 97 Cairns-Smith, A. G. The origin of life and the nature of the primitive gene. **Journal of Theoretical Biology** **10**, 53–88, 1966.
- 98 Li, H., Wang, Z., Chen, L. & Huang, X. Research on advanced materials for Li-ion batteries. **Advanced Materials** vol. 21 4593–4607, 2009.
- 99 Lin, Y. M. et al. Sn-Cu nanocomposite anodes for rechargeable sodium-ion batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces** **5**, 8273–8277, 2013.
- 100 Goodenough, J. B. Changing Outlook for Rechargeable Batteries. *ACS Catalysis* vol. 7 1132–1135, 2017.
- 101 Goodenough, J. B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. **Accounts of Chemical Research** **46**, 1053–1061, 2013.
- 102 Zhou, H., Xin, F., Pei, B. & Whittingham, M. S. What Limits the Capacity of Layered Oxide Cathodes in Lithium Batteries? **ACS Energy Letters** vol. 4 1902–1906, 2019.
- 103 Huang, Y. et al. Thermal Stability and Reactivity of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. **ACS Applied Materials and Interfaces** **8**, 7013–7021, 2016.
- 104 Whittingham, M. S., Siu, C. & Ding, J. Can Multielectron Intercalation Reactions Be the Basis of Next Generation Batteries? **Accounts of Chemical Research** **51**, 258–264, 2018.
- 105 Qi, Y., Guo, H., Hector, L. G. & Timmons, A. Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation. **Journal of The Electrochemical Society** **157**, A558, 2010.
- 106 Abdelkader, A. M., Kinloch, I. A. & Dryfe, R. A. W. Continuous electrochemical exfoliation of micrometer-sized graphene using synergistic ion intercalations and organic solvents. **ACS Applied Materials and Interfaces** **6**, 1632–1639, 2014.
- 107 Li, G. et al. Enhanced Reversible Sodium-Ion Intercalation by Synergistic Coupling of Few-Layered  $MoS_2$  and S-Doped Graphene. **Advanced Functional Materials** **27**, 1702562, 2017.
- 108 Kong, Q. et al. Improving flame retardancy of IFR/PP composites through the synergistic effect of organic montmorillonite intercalation cobalt hydroxides modified by acidified chitosan. **Applied Clay Science** **146**, 230–237, 2017.
- 109 Ma, R., Tang, P., Feng, Y. & Li, D. UV absorber co-intercalated layered double hydroxides as efficient hybrid UV-shielding materials for polypropylene. **Dalton Transactions** 2750–2759, 2019 doi:10.1039/c9dt00111e.
- 110 Kotal, M. & Srivastava, S. K. Synergistic effect of organomodification and isocyanate grafting of layered double hydroxide in reinforcing properties of polyurethane nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry** **21**, 18540–18551, 2011.
- 111 Delcheva, Z. Crystallochemistry of  $M^{2+}$ -hydroxysalt minerals. **International Autumn School on Fundamental and Electron Crystallography** 52–54, 2017.
- 112 Locock, A. J., Kinman, W. S. & Burns, P. C. THE STRUCTURE AND

- COMPOSITION OF URANOSPATHITE,  $Al_{1-x}[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_{20+3x}F_{1-3x}$ , A NON-CENTROSYMMETRIC FLUORINE-BEARING MINERAL OF THE AUTUNITE GROUP, AND OF A RELATED SYNTHETIC LOWER HYDRATE,  $Al_{0.67}O_{0.33}[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_{15.5}$ . **The Canadian Mineralogist** **43**, 989–1003, 2005.
- 113 Yotnoi, B., Luachan, S., Prior, T. J., Rujiwatra, A. & IUCr. Intercalated brucite-type layered cobalt(II) hydroxysulfate. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online** **65**, i52–i52, 2009.
- 114 Eyring, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. **The Journal of Chemical Physics** **3**, 107–115, 1935.
- 115 Evans, M. G. & Polanyi, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **Transactions of the Faraday Society** **31**, 875–894, 1935.
- 116 Arrhenius, S. Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. **Zeitschrift für Physikalische Chemie** **4U**, 96–116, 2017.
- 117 Arrhenius, S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. **Zeitschrift für Physikalische Chemie** **4U**, 226–248, 2017.
- 118 Rotenberg, B. et al. Water and ions in clays: Unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics. **Geochimica et Cosmochimica Acta** **71**, 5089–5101, 2007.
- 119 Ruiz Pestana, L., Kolluri, K., Head-Gordon, T. & Lammers, L. N. Direct Exchange Mechanism for Interlayer Ions in Non-Swelling Clays. **Environmental Science and Technology** **51**, 393–400, 2017.
- 120 Laird, D. Relationship Between Cation Exchange Selectivity and Crystalline Swelling in Expanding 2:1 Phyllosilicates. **Clays and Clay Minerals** **45**, 681–689, 1997.
- 121 Schrader, M. E. Young-Dupre Revisited. **Langmuir** **11**, 3585–3589, 1995.
- 122 Sotiles, A. R., Baika, L. M., Grassi, M. T. & Wypych, F. Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations  $(A(H_2O)_6)[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $M^{2+} = Mn, Mg, Zn$ ;  $A^+ = Li, Na, K$ ). **Journal of the American Chemical Society** **141**, 531–540, 2019.
- 123 Podda, F., Zuddas, P., Minacci, A. & Pepi, M. Heavy Metal Coprecipitation with Hydrozincite  $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6]$  from Mine Waters Caused by Photosynthetic Microorganisms. **Applied and Environmental Microbiology** **66**, 5092–5098, 2000.
- 124 Salah, B., Vilminot, S., Richard-plouet, M. & Andre, G.  $Co^{II}_5(OH)_6(SO_4)_2(H_2O)_4$ : the first ferromagnet based on a layered cobalt – hydroxide pillared by inorganic ...  $OSO_3-Co(H_2O)_4-O_3SO$ .... **Chemical Communications** **5**, 2548–2549, 2004.
- 125 Del Hoyo, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science** **36**, 103–121, 2007.
- 126 **Clay surfaces : fundamentals and applications**. Elsevier Academic Press, 2004.
- 127 Moezzi, A., Cortie, M. B. & Mcdonagh, A. M. Zinc hydroxide sulphate and its transformation to crystalline zinc oxide. **Dalton Transactions** **42**, 14432–14437, 2013.
- 128 Das, J., Evans, I. R. & Khushalani, D. Zinc glycolate: A precursor to ZnO. **Inorganic Chemistry** **48**, 3508–3510, 2009.
- 129 Altuntasoglu, O., Matsuda, Y., Ida, S. & Matsumoto, Y. Syntheses of zinc oxide and zinc hydroxide single nanosheets. **Chemistry of Materials** **22**, 3158–3164, 2010.
- 130 Krishnakumar, T. et al. Microwave-assisted synthesis and characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures. **Materials Letters** **63**, 242–245, 2009.
- 131 Hosono, E. et al. ZnO nano-rectangular framework-like structure from zinc hydroxide acetate plates. **Journal of the Ceramic Society of Japan** **120**, 171–174, 2012.
- 132 Heiland, G., Mollwo, E. & Stöckmann, F. Electronic Processes in Zinc Oxide. **Solid**

- State Physics - Advances in Research and Applications 8**, 191–323, 1959.
- 133 Wang, L., Liu, G., Zou, L. & Xue, D. Phase evolution from rod-like ZnO to plate-like zinc hydroxysulfate during electrochemical deposition. **Chemical Communications 493**, 471–475, 2010.
- 134 Machado, G. S., Wypych, F. & Nakagaki, S. Anionic iron(III) porphyrins immobilized on zinc hydroxide chloride as catalysts for heterogeneous oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General 413–414**, 94–102, 2012.
- 135 Machado, G. S. Desenvolvimento de sólidos destinados à catálise heterogênea a partir da interação de metalporfirinas e suportes inorgânicos para reações de oxidação de alcenos, alcanos e corantes orgânicos. 2013.
- 136 Crepaldi, E. L. & Valim, J. B. **HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: SÍNTESE, ESTRUTURA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES**. vol. 21 <http://www.scielo.br/pdf/0D/qn/v21n3/3279.pdf> (1998).
- 137 Ramesh, T. N. Observation of polytypism among the hydroxysalts of Ni(II) and Co(II). **Inorganic Chemistry Communications 12**, 832–834, 2009.
- 138 Ferraris, G. et al. First structure determination of an MDO-2O mica polytype associated with a 1M polytype. **European Journal of Mineralogy 13**, 1013–1023, 2001.
- 139 Guinier (Chairman), A. et al. Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography *Ad hoc* Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography 40**, 399–404, 1984.
- 140 Atkins, P. & De Paula, J. **Physical Chemistry (9th Edition)**. 491, 2010.
- 141 Louër, M., Louër, D., Grandjean, D. & IUCr. Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry 29**, 1696–1703, 1973.
- 142 Tavares, S. R., Moraes, P. I. R., Capaz, R. B. & Leitão, A. A. Novel 2D materials from exfoliation of layered hydroxide salts: A theoretical study. **Applied Surface Science 483**, 762–771, 2019.
- 143 Vaiss, V. S., Borges, I., Wypych, F. & Leitão, A. A. Formation reaction mechanisms of hydroxide anions from Mg(OH)<sub>2</sub> layers. **Chemical Physics 418**, 1–7, 2013.
- 144 Tavares, S. R., Vaiss, V. S., Wypych, F. & Leitão, A. A. Theoretical study of the anion exchange properties and the thermal decomposition of Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>. **Applied Clay Science 114**, 103–111, 2015.
- 145 Rajamathi, M. & Kamath, P. V. On the relationship between α-nickel hydroxide and the basic salts of nickel. **Journal of Power Sources 70**, 118–121, 1998.
- 146 Ohnishi, M., Kusachi, I. & Kobayashi, S. Osakaite, Zn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O, a new mineral species from the hirao mine, Osaka, Japan. **The Canadian Mineralogist 45**, 1511–1517, 2007.
- 147 Kandare, E., Chigwada, G., Wang, D., Wilkie, C. A. & Hossenlopp, J. M. Nanostructured layered copper hydroxy dodecyl sulfate: A potential fire retardant for poly(vinyl ester) (PVE). **Polymer Degradation and Stability 91**, 1781–1790, 2006.
- 148 Tronto, J., Leroux, F., Dubois, M., Taviot-Gueho, C. & Valim, J. B. Hybrid organic–inorganic materials: Layered hydroxy double salts intercalated with substituted thiophene monomers. **Journal of Physics and Chemistry of Solids 67**, 978–982, 2006.
- 149 Gomez-Romero, P. Hybrid Organic–Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity. **Advanced Materials 13**, 163–174, 2001.
- 150 Hawthorne, F. C. & Schindler, M. Understanding the weakly bonded constituents in oxysalt minerals. **Zeitschrift für Kristallographie 223**, 41–68, 2008.

- 151 Hawthorne, F. C. Structure and chemistry of phosphate minerals. **Mineralogical Magazine** **62**, 141–164, 1998.
- 152 Yan, X., Xu, D. & Xue, D. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions direct the one-dimensional growth of 5Mg(OH)<sub>2</sub>·MgSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. **Acta Materialia** **55**, 5747–5757, 2007.
- 153 Park, S.-H. & Kim, H. J. Unidirectionally Aligned Copper Hydroxide Crystalline Nanorods from Two-Dimensional Copper Hydroxy Nitrate. 2004 doi:10.1021/ja047425w.
- 154 Niu, H., Yang, Q. & Tang, K. A new route to copper nitrate hydroxide microcrystals. **Materials Science and Engineering: B** **135**, 172–175, 2006.
- 155 Odnevall, I. & Leygraf, C. The formation of Zn<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O in an urban and an industrial atmosphere. **Corrosion Science** **36**, 1551–1559, 1994.
- 156 Odnevall, I. & Leygraf, C. The formation of Zn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O in a Rural Atmosphere. **Corrosion Science** **36**, 1077–1087, 1994.
- 157 Morioka, H., Tagaya, H., Karasu, M., Kadokawa, J. I. & Chiba, K. Preparation of hydroxy double salts exchanged by organic compounds. **Journal of Materials Research** **13**, 848–851, 1998.
- 158 Maruyama, S. A. et al. Synthesis, cation exchange and dehydration/rehydration of sodium gordaite: NaZn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)Cl·6H<sub>2</sub>O. **Applied Clay Science** **146**, 100–105, 2017.
- 159 DE HAAN, Y. M. Interdiffusion Method for the Preparation of Single Crystals of Certain Hydroxides and Basic Salts. **Nature** **200**, 876–876, 1963.
- 160 Louër, D., Rius, J., Bénard-Rocherullé, P. & Louër, M. Structural study of cadmium hydroxide sulfates. VI. The layer structure of Cd<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·1.5H<sub>2</sub>O studied from X-ray powder and single-crystal diffraction data. **Powder Diffraction** **16**, 86–91, 2001.
- 161 Harned, H. S. & Ehlers, R. W. The dissociation constant of acetic acid from 0 to 60° centigrade. **Journal of the American Chemical Society** **55**, 652–656, 1933.
- 162 Reichle, R. A., McCurdy, K. G. & Hepler, L. G. Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12.5–75 °C. **Canadian Journal of Chemistry** **53**, 3841–3845, 2006.
- 163 Shannon, R. D. **Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides**. *Acta Cryst* vol. 32 <https://journals.iucr.org/a/issues/1976/05/00/a12967/a12967.pdf> (1976).
- 164 Shannon, R. D., Prewitt, C. T. & IUCr. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry** **25**, 925–946, 1969.
- 165 Clementi, E. & Raimondi, D. L. Atomic screening constants from SCF functions. **The Journal of Chemical Physics** **38**, 2686–2689, 1963.
- 166 Clementi, E., Raimondi, D. L. & Reinhardt, W. P. Atomic screening constants from SCF functions. II. Atoms with 37 to 86 electrons. **The Journal of Chemical Physics** **47**, 1300–1307, 1967.
- 167 Jacobs, H., Niemann, A. & Kockelmann, W. Tieftemperaturuntersuchungen von wasserstoffbrückenbindungen in den hydroxiden β-Be(OH)<sub>2</sub> und ε-Zn(OH)<sub>2</sub> mit raman-spektroskopie sowie röntgen- und neutronenbeugung. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie** **631**, 1247–1254, 2005.
- 168 Schnering, H. G. Zur Konstitution des ε-Zn(OH)<sub>2</sub>. **ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry** **330**, 170–178, 1964.
- 169 Srivastava, K. & Secco, E. A. Studies on metal hydroxy compounds. I. Thermal analyses of zinc derivatives E-Zn(OH)<sub>2</sub>, Zn<sub>j</sub>(OH)<sub>8</sub>C<sub>12</sub>·H<sub>2</sub>O, g-ZnOHC<sub>1</sub>, and ZnOHF. **Canadian Journal of Chemistry** vol. 45 [www.nrcresearchpress.com](http://www.nrcresearchpress.com) (1967).
- 170 Srivastava, K. & Secco, E. A. Studies on metal hydroxy compounds. II. Infrared

- spectra of zinc derivatives E-Z~(OH), 0-ZnOHCl, ZnOHF, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and Zn<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. **Canadian Journal of Chemistry** vol. 45 www.nrcresearchpress.com (1967).
- 171 Stahl, R., Jung, C., Lutz, H. D., Kockelmann, W. & Jacobs, H. Kristallstrukturen und Wasserstoffbrückenbindungen bei β-Be(OH)<sub>2</sub> und ε-Zn(OH)<sub>2</sub>. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie** **624**, 1130–1136, 1998.
- 172 Lutz, H. D., Jung, C., Mörtel, R., Jacobs, H. & Stahl, R. Hydrogen bonding in solid hydroxides with strongly polarising metal ions, β-Be(OH)<sub>2</sub> and ε-Zn(OH)<sub>2</sub>. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** **54**, 893–901, 1998.
- 173 Dietrich, H. G. & Johnston, J. Equilibrium between crystalline zinc hydroxide and aqueous solutions of ammonium hydroxide and of sodium hydroxide. **Journal of the American Chemical Society** **49**, 1419–1431, 1927.
- 174 Bailar Jr, J. C., Eméleus, H. J., Sir Nyholm, R. & Trotman-Dickenson, A. F. **Comprehensive Inorganic Chemistry Vol. 1**. Pergamon Press, 1973.
- 175 Lieth, R. M. A. **Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures**. D. Reidel Publishing Company, 1977.
- 176 Corey, R. B. & Wyckoff, R. W. G. The Crystal Structure of Zinc Hydroxide. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials** **86**, 1933.
- 177 Baneeva, M. I. & Popova, S. V. The analysis of zinc hydroxide under high pressures and temperatures. **Geokhimiya** 1014–1016, 1969.
- 178 Hosono, E., Fujihara, S., Kimura, T. & Imai, H. Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films. **Journal of Colloid and Interface Science** **272**, 391–398, 2004.
- 179 Feitknecht, W. Die Struktur der basischen Salze zweiwertiger Metalle. **Helvetica Chimica Acta** **16**, 427–454, 1933.
- 180 Lin, B. C., Shen, P. & Chen, S. Y. ZnO and ε-Zn(OH)<sub>2</sub> composite nanoparticles by pulsed laser ablation on Zn in Water. **Journal of Physical Chemistry C** **115**, 5003–5010, 2011.
- 181 Schlüter, J., Klaska, K.-H., Friese, K., Adiwidjaja, G. & Gebhard, G. Gordaite, NaZn<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O, a new mineral from the San Francisco Mine, Antofagasta, Chile. **Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte** **1997**, 155–162, 1997.
- 182 Hawthorne, F. C. & Schindler, M. Topological Enumeration of Decorated [Cu<sub>2</sub>+φ<sub>2</sub>]N Sheets in Hydroxy-hydrated Copper-oxysalt Minerals. **The Canadian Mineralogist** **38**, 751–761, 2000.
- 183 Adiwidjaja, G., Friese, K., Klaska, K.-H. & Schwter, J. The crystal structure of gordaite NaZn<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O. **Zeitschrift für Kristallographie** **212**, 704–707, 1997.
- 184 Kasatkin, Anatoly, V., Plášil, J., Belakovskiy, D. I. & Marty, J. Cobaltogordaite, IMA 2014-043. CNMNC Newsletter No. 22, October 2014, page 1243. **Mineralogical Magazine** **78**, 1241–1248, 2014.
- 185 Kasatkin, Anatoly, V. et al. Redefinition of thérèsemagnanite, NaCo<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl·H<sub>2</sub>O: new data and identity to ‘cobaltogordaite’. **Mineralogical Magazine** **82**, 2017.
- 186 Chamberlain, S. C. et al. Cubic and Tetrahedral Magnetite. **Rocks & Minerals** **83**, 224–239, 2008.
- 187 Nasdala, L., Witzke, T., Ullrich, B. & Brett, R. Gordaite [Zn<sub>4</sub> Na(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)Cl·6H<sub>2</sub>O]: Second occurrence in the Juan de Fuca Ridge, and new data. **American Mineralogist** **83**, 1111–1116, 1998.
- 188 Kasatkin, A. V. et al. Redefinition of thérèsemagnanite, NaCo<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O: new data and identity to ‘cobaltogordaite’. **Mineralogical Magazine** **82**, 159–170,

- 2018.
- 189 Salah, M. Ben et al. Nuclear and Magnetic Structures and Magnetic Properties of the Layered Cobalt Hydroxysulfate  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  and Its Deuterated Analogue,  $\text{Co}_5(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2(\text{D}_2\text{O})_4$ . **Journal of American Chemical Society** **128**, 7972–7981, 2006.
- 190 Neilson, J. R., Schwenzer, B., Seshadri, R. & Morse, D. E. Kinetic control of intralayer cobalt coordination in layered hydroxides:  $\text{Co}_{1-0.5x\text{oct}}\text{Co}_{x\text{tet}}(\text{OH})_2(\text{Cl})_x(\text{H}_2\text{O})_n$ . **Inorganic Chemistry** **48**, 11017–11023, 2009.
- 191 Hawthorne, F. C. & Sokolova, E. Simonkolleite,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ , A Decorated Interrupted-sheet Structure of the form  $[\text{M}\phi_2]_4$ . **The Canadian Mineralogist** **40**, 939–946, 2002.
- 192 Groat, L. A. The crystal structure of namuwite, a mineral with Zn in tetrahedral and octahedral coordination, and its relationship to the synthetic basic zinc sulfates. **American Mineralogist** **81**, 238–243, 1996.
- 193 Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society** **85**, 3533–3539, 1963.
- 194 Parr, R. G. & Pearson, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. **Journal of the American Chemical Society** **105**, 7512–7516, 1983.
- 195 Hawthorne, F. C. & Sokolova, E. SIMONKOLLEITE,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ , A DECORATED INTERRUPTED-SHEET STRUCTURE OF THE FORM  $[\text{M}\phi_2]_4$ . **The Canadian Mineralogist** **40**, 939–946, 2002.
- 196 Krivovichev, S. V., Yakovenchuk, V. N., Zolotarev, A. A., Ivanyuk, G. N. & Pakhomovsky, Y. A. Cation Ordering and Superstructures in Natural Layered Double Hydroxides. **CHIMIA International Journal for Chemistry** **64**, 730–735, 2010.
- 197 Arnold, H. Transformations of the coordinate system (unit-cell transformations). in **International Tables for Crystallography** 78–85, International Union of Crystallography, 2006. doi:10.1107/97809553602060000510.
- 198 Ricciardi, A. et al. Experimental evidence of guided-resonances in photonic crystals with aperiodically ordered supercells. **Optics Letters** **35**, 3946, 2010.
- 199 Gispert, J. R. **Coordination Chemistry**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- 200 Desiraju, G. R. Crystal Engineering: From Molecule to Crystal. **Journal of the American Chemical Society** **135**, 9952–9967, 2013.
- 201 Desiraju, G. R. Crystal Engineering: A Holistic View. **Angewandte Chemie International Edition** **46**, 8342–8356, 2007.
- 202 Desiraju, G. R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering—A New Organic Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition in English** **34**, 2311–2327, 1995.
- 203 Braga, D., Grepioni, F. & Desiraju, G. R. Crystal Engineering and Organometallic Architecture. **Chemical Reviews** **98**, 1375–1406, 1998.
- 204 Aakeröy, C. B. & Seddon, K. R. The hydrogen bond and crystal engineering. **Chem. Soc. Rev.** **22**, 397–407, 1993.
- 205 Brammer, L. Developments in inorganic crystal engineering. **Chemical Society Reviews** **33**, 476, 2004.
- 206 Khaldi, M., de Roy, A., Chaouch, M. & Besse, J. P. New Varieties of Zinc – Chromium – Sulfate Lamellar Double Hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry** **73**, 66–73, 1997.
- 207 Lopano, C. L., Heaney, P. J. & Post, J. E. Cs-exchange in birnessite: Reaction mechanisms inferred from time-resolved x-ray diffraction and transmission electron microscopy. **American Mineralogist** **94**, 816–826, 2009.

- 208 Sotiles, A. R. et al. Cation exchange reactions in layered double hydroxides intercalated with sulfate and alkaline cations  $(A(H_2O)_6)[M^{+2}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2].6H_2O$  ( $M^{+2} = Mn, Mg, Zn$ ;  $A^+ = Li, Na, K$ ). **Journal of the American Chemical Society** **3**, 2018.
- 209 Albright, T. A., Burdett, J. K. & Whangbo, M.-H. **Orbital Interactions in Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc., 1985.
- 210 Lever, A. B. P. **Inorganic Electronic Spectroscopy**. Elsevier Science Publishing Company, 1986.
- 211 Sutton, D. **Espectros electrónicos de complejos de los metales de transición**. Editorial Reverté, 1975.
- 212 Szabo, A. & Ostlund, N. S. **Modern Quantum Chemistry**. Dover, 1996.
- 213 Kim, S. J., Lee, Y., Lee, D. K., Lee, J. W. & Kang, J. K. Efficient Co-Fe layered double hydroxide photocatalysts for water oxidation under visible light. **Journal of Materials Chemistry A** **2**, 4136–4139, 2014.
- 214 Xiao, F., Liu, X., Xiao, Y., Chen, F. & Wu, Y. A luminescent layered hybrid Ag-Ru/LDH as a photocatalytic antibacterial agent. **New Journal of Chemistry** **41**, 7260–7266, 2017.
- 215 Jørgensen, C. K. Electric polarizability, innocent ligands and spectroscopic oxidation states. in **Structure And Bonding** 234–248, Springer Berlin Heidelberg, 2008. doi:10.1007/bfb0119554.
- 216 Drago, R. S. & Wayl, B. B. A Double-Scale Equation for Correlating Enthalpies of Lewis Acid-Base Interactions. **Journal of the American Chemical Society** **87**, 3571–3577, 1965.
- 217 Drago, R. S. & Kabler, R. A. A Quantitative Evaluation of the HSAB Concept. **Inorganic Chemistry** **11**, 3144–3145, 1972.
- 218 Drago, R. S. On Pearson's Quantitative Statement of HSAB. **Inorganic Chemistry** vol. 12 2211–2212, 1973.
- 219 Pearson, R. G. The HSAB Principle - more quantitative aspects. **Inorganica Chimica Acta** **240**, 93–98, 1995.
- 220 Dictionary, G. Geological Dictionary - Diadochy. **Diadochy** geodictionary.in/diadochy.html.
- 221 Park, M. et al. Reactions of  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  with Mg/Al layered double hydroxide. **Applied Clay Science** **37**, 143–148, 2007.
- 222 Liang, X. et al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** **433**, 122–131, 2013.
- 223 Komarneni, S., Kozai, N. & Roy, R. Novel function for anionic clays: Selective transition metal cation uptake by diadochy. **Journal of Materials Chemistry** **8**, 1329–1331, 1998.
- 224 Louër, D., Rius, J., Bénard-Rocherullé, P. & Louër, M. Structural study of cadmium hydroxide sulfates. VI. The layer structure of  $Cd_4SO_4(OH)_6.1.5H_2O$  studied from X-ray powder and single-crystal diffraction data. **Powder Diffraction** **16**, 86–91, 2001.
- 225 Nobbs, J. H. Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance. **Review of Progress in Coloration and Related Topics** **15**, 66–75, 1985.
- 226 Gate, L. F. Comparison of the Photon Diffusion Model and Kubelka-Munk Equation with the Exact Solution of the Radiative Transport Equation. **Applied Optics** **13**, 236, 1974.
- 227 ASTM D1193 - 99e1 Standard Specification for Reagent Water. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D1193-99E1.htm>.
- 228 Neese, F. The ORCA Quantum Chemistry Program. 0–5, 2009.
- 229 Neese, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews:**

- Computational Molecular Science** 2, 73–78, 2012.
- 230 Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science** 8, e1327, 2018.
- 231 Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A** 38, 3098–3100, 1988.
- 232 Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B** 37, 785–789, 1988.
- 233 Weigend, F. Hartree-fock exchange fitting basis sets for H to Rn. **Journal of Computational Chemistry** 29, 167–175, 2008.
- 234 Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics** 8, 1057–1065, 2006.
- 235 Grimme, S., Ehrlich, S. & Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry** 32, 1456–1465, 2011.
- 236 Neese, F., Wennmohs, F., Hansen, A. & Becker, U. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree-Fock exchange. **Chemical Physics** 356, 98–109, 2009.
- 237 Hanwell, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics** vol. 4 <http://www.jcheminf.com/content/4/1/17> (2012).
- 238 Schaftenaar, G., Vlieg, E. & Vriend, G. Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins. **Journal of Computer-Aided Molecular Design** 31, 789–800, 2017.
- 239 Momma, K., Izumi, F. & IUCr. *VESTA* 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography** 44, 1272–1276, 2011.
- 240 Aminoff, G. Über Lauephotogramme und Struktur von Zinkit. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials** 56, 495–505, 1921.
- 241 Lewis, B. The growth of crystals of low supersaturation. I. Theory. **Journal of Crystal Growth** 21, 29–39, 1974.
- 242 Jayanty, R. K. M. **Review of Sodium Ion Contamination Issue for the Speciation Trends Network (Revised)**. [www.rti.org](http://www.rti.org) (2005).
- 243 Bear, I., Grey, I., Newnham, I. & Rogers, L. The  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  system. I. Phase formation. **Australian Journal of Chemistry** 40, 539, 1987.
- 244 Chukanov, N. V et al. Lahnsteinite,  $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a New Mineral from the Friedrichsseggen Mine, Germany. **Geology of Ore Deposits** 55, 663–668, 2013.
- 245 Bragg, W. L. The crystalline structure of zinc oxide. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science** 39, 647–651, 1920.
- 246 Wyckoff, R. W. G. Second edition. Interscience Publishers, New York, New York rocksalt structure. **Crystal Structures** 1, 85–237, 1963.
- 247 Khoi, N. N. Growth and Structure of Nickel Oxide on Nickel Crystal Faces. **Journal of The Electrochemical Society** 122, 1495, 1975.
- 248 Rowland, P. R. Reactivity of Different Faces of a Copper Single Crystal. **Nature** 164, 1091–1092, 1949.
- 249 Selloni, A. Anatase shows its reactive side. **Nature Materials** 7, 613–615, 2008.
- 250 Yang, H. G. et al. Anatase  $\text{TiO}_2$  single crystals with a large percentage of reactive facets. **Nature** 453, 638–641, 2008.
- 251 Van Der Sluys, W. G. The Solubility Rules: Why Are All Acetates Soluble? **Journal of Chemical Education** 78, 111, 2001.
- 252 Chantooni, Jr, M. K. & Kolthoff, I. M. Hydration of Ions in Acetonitrile. **Journal of**

- the **American Chemical Society** **89**, 1582–1586, 1967.
- 253 Butler, J. A. V. The energy and entropy of hydration of organic compounds. **Transactions of the Faraday Society** **33**, 229, 1937.
- 254 Strehlow, H. Der Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien. **Zeitschrift für Elektrochemie** **56**, 827–833, 1952.
- 255 Klots, C. E. Solubility of protons in water. **The Journal of Physical Chemistry** **85**, 3585–3588, 1981.
- 256 Rutgers, A. J. & Hendriks, Y. Ionic hydration. **Transactions of the Faraday Society** **58**, 2184, 1962.
- 257 Shriver, D. F. 1934-(Duward F. . & Atkins, P. W. 1940-(Peter W. **Química inorgânica**. Bookman, 2008.
- 258 Szász, G. I., Heinzinger, K. & Pálinkás, G. The structure of the hydration shell of the lithium ion. **Chemical Physics Letters** **78**, 194–196, 1981.
- 259 Loeffler, H. H., Mohammed, A. M., Inada, Y. & Funahashi, S. Lithium(I) ion hydration: A QM/MM-MD study. **Chemical Physics Letters** **379**, 452–457, 2003.
- 260 Loeffler, H. H. & Rode, B. M. The hydration structure of the lithium ion. **Journal of Chemical Physics** **117**, 110–117, 2002.
- 261 Pejov, L., Spångberg, D. & Hermansson, K. Using MD Snapshots in ab Initio and DFT Calculations: OH Vibrations in the First Hydration Shell around  $\text{Li}^+$  (aq). **The Journal of Physical Chemistry A** **109**, 5144–5152, 2005.
- 262 Han, S. Structure and dynamics in the lithium solvation shell of nonaqueous electrolytes. **Scientific Reports** **9**, 1–10, 2019.
- 263 Mitchell, J. K. **Fundamentals of Soil Behaviour**. Wiley, 1976.
- 264 Kuma, K., Usui, A., Paplawsky, W., Gedulin, B. & Arrhenius, G. Crystal structures of synthetic 7 Å and 10 Å manganates substituted by mono- and divalent cations. **Mineralogical Magazine** **58**, 425–447, 1994.
- 265 Belch, A. C., Berkowitz, M. & McCammon, J. A. Solvation structure of a sodium chloride ion pair in water. **Journal of the American Chemical Society** **108**, 1755–1761, 1986.
- 266 Onori, G. Ionic hydration in sodium chloride solutions. **The Journal of Chemical Physics** **89**, 510–516, 1988.
- 267 Ohtomo, N. & Arakawa, K. Neutron Diffraction Study of Aqueous Ionic Solutions. II. Aqueous Solutions of Sodium Chloride and Potassium Chloride. **Bulletin of the Chemical Society of Japan** **53**, 1789–1794, 1980.
- 268 Soniat, M., Rogers, D. M. & Rempe, S. B. Dispersion- and Exchange-Corrected Density Functional Theory for Sodium Ion Hydration. **Journal of Chemical Theory and Computation** **11**, 2958–2967, 2015.
- 269 Moezzi, A., McDonagh, A., Dowd, A. & Cortie, M. Zinc hydroxyacetate and its transformation to nanocrystalline zinc oxide. **Inorganic Chemistry** **52**, 95–102, 2013.
- 270 Nakamoto, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Wiley, 1997.
- 271 Stock, L. M. The origin of the inductive effect. **Journal of Chemical Education** **49**, 400–404, 1972.
- 272 Cahill, J. M. & Mueller, C. R. Quantum-Mechanical Study of the Inductive Effect. **The Journal of Chemical Physics** **24**, 513–517, 1956.
- 273 Nasdala, L., Witzke, T., Ullrich, B. & Brett, R. Gordaite  $[\text{Zn}_4\text{Na}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ : Second occurrence in the Juan de Fuca Ridge, and new data\*. **American Mineralogist** vol. 83 <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/ammin.1998.83.issue-9-10/am-1998-9-1020/am-1998-9-1020.pdf> (1998).
- 274 Rajamathi, J. T., Raviraj, N. H., Ahmed, M. F. & Rajamathi, M. Hexacyanoferrate-

- intercalated nickel zinc hydroxy double salts. **Solid State Sciences** **11**, 2080–2085, 2009.
- 275 Biswick, T., Jones, W., Pacuła, A., Serwicka, E. & Podobinski, J. Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate,  $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  to ZnO. **Solid State Sciences** **11**, 330–335, 2009.
- 276 Hug, S. J. In situ fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science** **188**, 415–422, 1997.
- 277 Nakagawa, I. & Shimanouchi, T. Far infra-red spectra and lattice vibrations of hexanitrocobalt (III) complex salts and ammine complex salts. **Spectrochimica Acta** **22**, 1707–1728, 1966.
- 278 Adams, D. M. & Lock, P. J. A survey study of the vibrational spectra of some aquo-halogenocomplexes. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, and Theoretical Chemistry** 2801–2806, 1971 doi:10.1039/J19710002801.
- 279 Harris, D. C. & Bertolucci, M. D. **Symmetry and Spectroscopy**. Dover, 2017.
- 280 Herzberg, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules**. Van Nostrand, 1950.
- 281 Huber, K. P. & Herzberg, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol IV: Constants of Diatomic Molecules**. Van Nostrand, 1979.
- 282 Gilman, J. J. Direct measurements of the surface energies of crystals. **Journal of Applied Physics** **31**, 2208–2218, 1960.
- 283 Van Der Hoff, B. M. E. & Benson, G. C. A quantum-mechanical calculation of the surface energy of crystalline lithium fluoride. **The Journal of Chemical Physics** **22**, 475–480, 1954.
- 284 Glauber, A. E. On the theory of the surface energy of heteropolar crystals. **Zhurnal fizicheskoi khimii** **23**, 1949.
- 285 Shaporev, A. S., Ivanov, V. K., Baranchikov, A. E., Polezhaeva, O. S. & Tret'yakov, Y. D. ZnO formation under hydrothermal conditions from zinc hydroxide compounds with various chemical histories. **Russian Journal of Inorganic Chemistry** **52**, 1811–1816, 2007.
- 286 Wang, J. . et al. Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol-gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO. **Materials Letters** **35**, 317–323, 1998.
- 287 Zigan, F. & Rothbauer, R. Neutronenbeugungsmessungen am brucit. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte** 137–143, 1967.
- 288 Wang, W., Liu, Y., Xu, C., Zheng, C. & Wang, G. Synthesis of NiO nanorods by a novel simple precursor thermal decomposition approach. **Chemical Physics Letters** **362**, 119–122, 2002.
- 289 Kedesdy, H. & Drukalsky, A. X-Ray Diffraction Studies of the Solid State Reaction in the NiO-ZnO System. **Journal of the American Chemical Society** **76**, 5941–5946, 1954.
- 290 Yum, J.-H. et al. A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. **Nature Communications** **3**, 631, 2012.
- 291 Sapp, S. A., Elliott, C. M., Contado, C., Caramori, S. & Bignozzi, C. A. Substituted Polypyridine Complexes of Cobalt(II/III) as Efficient Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society** **124**, 11215–11222, 2002.
- 292 Zhou, D. et al. Efficient organic dye-sensitized thin-film solar cells based on the tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II/III) redox shuttle. **Energy & Environmental**

- Science** **4**, 2030, 2011.
- 293 Machado, G. S. Desenvolvimento de sólidos destinados à catálise heterogênea a partir da interação de metaloporfirinas e suportes inorgânicos para reações de oxidação de alcenos, alcanos e corantes orgânicos. 2013.
- 294 Lang, J.-W., Kong, L.-B., Liu, M., Luo, Y.-C. & Kang, L. Asymmetric supercapacitors based on stabilized  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and activated carbon. **Journal of Solid State Electrochemistry** **14**, 1533–1539, 2010.
- 295 Jayashree, R. S. & Vishnu Kamath, P. Suppression of the  $\alpha \rightarrow \beta$ -nickel hydroxide transformation in concentrated alkali: Role of dissolved cations. **Journal of Applied Electrochemistry** **31**, 1315–1320, 2001.
- 296 Flevet, F. Preparation and study by electron microscopy of the development of texture with temperature of a porous exhydroxide nickel oxide. **Journal of Catalysis** **39**, 350–356, 1975.
- 297 Young, K.-H. et al. Fabrications of High-Capacity Alpha-Ni(OH)<sub>2</sub>. **Batteries** **3**, 6, 2017.
- 298 Whittaker, E. J. W. & Muntus, R. Ionic radii for use in geochemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta** **34**, 945–956, 1970.
- 299 Sanna, R., De Giudici, G., Scorciapino, A. M., Floris, C. & Casu, M. Investigation of the hydrozincite structure by infrared and solid-state NMR spectroscopy. **American Mineralogist** **98**, 1219–1226, 2013.
- 300 Hales, M. C. & Frost, R. L. Synthesis and vibrational spectroscopic characterisation of synthetic hydrozincite and smithsonite. **Polyhedron** **26**, 4955–4962, 2007.
- 301 Abderrahim, B., Mohamed, H. & Abl, F. Study on thermal desalination effect on the solids' precipitation variation. **Desalination and Water Treatment** **57**, 5926–5931, 2016.
- 302 Aswathy, R., Munaiah, Y. & Ragupathy, P. Unveiling the Charge Storage Mechanism of Layered and Tunnel Structures of Manganese Oxides as Electrodes for Supercapacitors. **Journal of The Electrochemical Society** **163**, A1460–A1468, 2016.
- 303 Chen, H., Wang, Y. & Lv, Y.-K. Catalytic oxidation of NO over MnO<sub>2</sub> with different crystal structures. **RSC Advances** **6**, 54032–54040, 2016.
- 304 Gao, T. et al. Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers. **Journal of Physical Chemistry C** **112**, 13134–13140, 2008.
- 305 Julien, C. et al. Raman spectra of birnessite manganese dioxides. **Solid State Ionics** **159**, 345–356, 2003.
- 306 Frost, A. A. Oxidation Potential-Free Energy Diagrams. **Journal of the American Chemical Society** **73**, 2680–2682, 1951.
- 307 Nikolaychuk, x'P. A. The Potential-pH Diagram for Mn-H<sub>2</sub>O System. in **Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии** 120–123, 2015.
- 308 Junta, J. L. & Hochella, M. F. Manganese (II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study. **Geochimica et Cosmochimica Acta** **58**, 4985–4999, 1994.
- 309 Davies, G. Some aspects of the chemistry of manganese(III) in aqueous solution. **Coordination Chemistry Reviews** **4**, 199–224, 1969.
- 310 Murray, J. W. Oxidation of Mn (II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing Article in *Geochimica et Cosmochimica Acta* · February 1985 Black Sea N cycling View project. doi:10.1016/0016-7037(85)90038-9.
- 311 Qian, A. et al. Geochemical Stability of Dissolved Mn(III) in the Presence of Pyrophosphate as a Model Ligand: Complexation and Disproportionation.

- Environmental Science and Technology** **53**, 5768–5777, 2019.
- 312 Cooper, M. A. & Hawthorne, F. C. The Crystal Structure of Shigaite,  $[\text{AlMn}_2^{2+}(\text{OH})_6]_3(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}_5$ , a Hydrotalcite-group mineral. **The Canadian Mineralogist** **34**, 91–97, 1996.
- 313 Holmes, O. G. & McClure, D. S. Optical Spectra of Hydrated Ions of the Transition Metals. **The Journal of Chemical Physics** **26**, 1686–1694, 1957.
- 314 Jørgensen, C. K. Spectroscopy of Transition-Group Complexes. **Advance in Chemical Physics** **5**, 33–146, 1963.
- 315 Zhang, X. & Yang, W. Electrophoretic deposition of a thick film of layered manganese oxide. **Chemistry Letters** **36**, 1228–1229, 2007.
- 316 Kumar, A., Aathira, M. S., Pal, U. & Jain, S. L. Photochemical Oxidative Coupling of 2-Naphthols using a Hybrid Reduced Graphene Oxide/Manganese Dioxide Nanocomposite under Visible-Light Irradiation. **ChemCatChem** **10**, 1844–1852, 2018.
- 317 Sherman, D. M. The electronic structures of manganese oxide minerals. **American Mineralogist** **69**, 788–799, 1984.
- 318 Evans, D. R. & Reed, C. A. Reversal of H<sub>2</sub>O and OH- Ligand Field Strength on the Magnetochemical Series Relative to the Spectrochemical Series. Novel 1-equiv Water Chemistry of Iron(III) Tetraphenylporphyrin Complexes. **Journal of the American Chemical Society** **122**, 4660–4667, 2000.
- 319 Laporte, O. & Meggers, W. F. Some Rules of Spectral Structure\*. **Journal of the Optical Society of America** **11**, 459, 1925.
- 320 Hollebone, B. R. & Stillman, M. J. A central field interpretation of the absorption and M.C.D. spectroscopic parameters in arylcyanamocobaltate complexes. **Inorganica Chimica Acta** **42**, 169–178, 1980.
- 321 Jayashree, R. S. & Kamath, P. V. Electrochemical synthesis of  $\alpha$ -cobalt hydroxide. **Journal of Materials Chemistry** **9**, 961–963, 1999.
- 322 Markova, T. S. & Yanush, O. V. Correlation of charge transfer and d-d transition spectra of cobalt(II) bromide solutions in trimethyl phosphate. **Russian Journal of Applied Chemistry** **81**, 779–785, 2008.
- 323 Rives, V. & Kannan, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ . **Journal of Materials Chemistry** **10**, 489–495, 2000.
- 324 Liu, Z. et al. General synthesis and delamination of highly crystalline transition-metal-bearing layered double hydroxides. **Langmuir** **23**, 861–867, 2007.
- 325 Cursino, A. C. T., da Silva Lisboa, F., dos Santos Pyrrho, A., de Sousa, V. P. & Wypych, F. Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. **Journal of Colloid and Interface Science** **397**, 88–95, 2013.
- 326 Cursino, A. C. T., Gardolinski, J. E. F. da C. & Wypych, F. Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate. **Journal of Colloid and Interface Science** **347**, 49–55, 2010.
- 327 Venanzi, L. M. Tetrahedral complexes of nickel(II) and the factors determining their formation. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry** **8**, 137–142, 1958.
- 328 Åkesson, R., Pettersson, L. G. M., Sandström, M., Siegbahn, P. E. M. & Wahlgren, U. Theoretical ab initio SCF study of binding energies and ligand-field effects for the hexahydrated divalent ions of the first-row transition metals. **Journal of Physical Chemistry** **96**, 10773–10779, 1992.
- 329 Deeth, R. J. & Randell, K. Ligand field stabilization and activation energies revisited: Molecular modeling of the thermodynamic and kinetic properties of divalent, first-row aqua complexes. **Inorganic Chemistry** **47**, 7377–7388, 2008.
- 330 Hush, N. S. Crystal-field stabilization and site deformation in crystals and complexes

- containing transition ions. **Discussions of the Faraday Society** **26**, 145–156, 1958.
- 331 Thakur, L., Kumar Sinha, A. & Sandwar, B. B. **Crystal Field Stabilization Energies & Lattice Energies of Diatomic, Triatomic & Complex Crystals**. *Indian Journal of Chemistry* vol. 17 (1979).
- 332 Ladd, M. F. C. & Lee, W. H. 555. Lattice energies and crystal-field stabilization energies of transition-type metal compounds. **Journal of the Chemical Society (Resumed)** 2837–2840, 1962 doi:10.1039/jr9620002837.
- 333 Johnson, D. A. & Nelson, P. G. Factors Determining the Ligand Field Stabilization Energies of the Hexaaqua 2+ Complexes of the First Transition Series and the Irving-Williams Order. **Inorganic Chemistry** **34**, 5666–5671, 1995.
- 334 Tessier, C., Guerlou-Demourgues, L., Faure, C., Demourgues, A. & Delmas, C. Structural study of zinc-substituted nickel hydroxides. **Journal of Materials Chemistry** **10**, 1185–1193, 2000.
- 335 Mills, S. J., Missen, O. P. & Favreau, G. The crystal structure of Ni-rich gordaite–thérèsemaganite from Cap Garonne, France. **Mineralogical Magazine** **83**, 459–463, 2019.
- 336 Delorme, F. et al. Synthesis and anion exchange properties of a Zn/Ni double hydroxide salt with a guarinoite structure. **Journal of Solid State Chemistry** **182**, 2350–2356, 2009.
- 337 Delorme, F. et al. Synthesis and anion exchange properties of a Zn/Co double hydroxide salt. **Solid State Ionics** **187**, 93–97, 2011.
- 338 Jambor, J. L. & Vanko, D. A. New Mineral Names\*. **American Mineralogist** **78**, 1314–1319, 1993.
- 339 Williams, P. A., Hatert, F., Pasero, M. & Mills, S. J. IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) Newsletter 40. **European Journal of Mineralogy** **29**, 1083–1087, 2017.
- 340 Williams, P. A., Hatert, F., Pasero, M. & Mills, S. J. IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC). **Mineralogical Magazine** **78**, 1241–1248, 2014.
- 341 Meyn, M., Beneke, K. & Lagaly, G. Anion-exchange reactions of hydroxy double salts. **Inorganic Chemistry** **32**, 1209–1215, 1993.
- 342 Zhang, W., Wen, X., Yang, S., Berta, Y. & Wang, Z. L. Single-Crystalline Scroll-Type Nanotube Arrays of Copper Hydroxide Synthesized at Room Temperature. **Advanced Materials** **15**, 822–825, 2003.
- 343 Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry* vol. 79 293–465, 2007.
- 344 Ahmed, N., Shibata, Y., Taniguchi, T. & Izumi, Y. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides. **Journal of Catalysis** **279**, 123–135, 2011.
- 345 Devaraj, S. & Munichandraiah, N. Effect of crystallographic structure of MnO<sub>2</sub> on its electrochemical capacitance properties. **Journal of Physical Chemistry C** **112**, 4406–4417, 2008.
- 346 Potter, R. M. & Rossman, G. R. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. **American Mineralogist** **64**, 1199–1218, 1979.
- 347 Tsuji, M. & Tanaka, Y. Spectroscopic study of a cryptomelane-type manganic acid exchanged by divalent transition-metal cations. **Journal of Materials Research** **16**, 108–114, 2001.
- 348 Pavel, O. D., Cojocaru, B., Angelescu, E. & Pârvulescu, V. I. The activity of yttrium-modified Mg,Al hydrotalcites in the epoxidation of styrene with hydrogen peroxide.

- Applied Catalysis A: General** **403**, 83–90, 2011.
- 349 Intissar, M., Holler, S., Malherbe, F., Besse, J.-P. & Leroux, F. Incorporation of  $\text{Ti}^{4+}$  into layered double hydroxide sheets? The response by X-ray diffraction and absorption study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** **65**, 453–457, 2004.
- 350 Bevins, R. E., Turgoose, S. & Williams, P. A. Namuwite,  $(\text{Zn, Cu})_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a mineral from Wales. **Mineralogical Magazine** **4**, 51–54, 1982.
- 351 Duan, X., Lu, J. & Evans, D. G. Assembly chemistry of anion-intercalated layered materials. in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* 375–404, Elsevier, 2011. doi:10.1016/B978-0-444-53599-3.10017-4.
- 352 Mostarih, R. & de Roy, A. Thermal behavior of a zinc-chromium-sulfate lamellar double hydroxide revisited as a function of vacuum and moisture parameters. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** **67**, 1058–1062, 2006.
- 353 Pearson, G. F. & Greenway, G. M. Recent developments in manganese speciation. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry** **24**, 803–809, 2005.
- 354 Forano, C., Costantino, U., Prévot, V. & Gueho, C. T. Layered double hydroxides (LDH). in *Developments in Clay Science* vol. 5 745–782, Elsevier Ltd., 2013.
- 355 Forano, C., Hibino, T., Leroux, F. & Taviot-Guého, C. Layered Double Hydroxides. in *Handbook of Clay Science* (eds. Bergaya, F., Theng, B. K. G. & Lagaly, G.) vol. 1 1021–1095, Elsevier Ltd, 2006.

## GLOSSÁRIO

<i>A priori</i>	expressão latina para “a princípio”
<i>Ab initio</i>	expressão latina para “desde o início”
<b>Adsolubilização</b>	fenômeno de adsorção de compostos em matrizes originalmente não afins modificadas com espécies surfactantes adsorvidos, que podem solubilizar o composto de interesse
<b>Ancoragem</b>	Formação de uma ligação química entre a espécie
<b>Diadochy</b>	latinização do grego antigo, διάδοχος, /'ðja.ðo.xos/, “sucessor”;
<b>Efeito nefelauxético</b>	do grego antigo, νεφέλη (/ne.p <sup>h</sup> é.le:/, “nuvem”) + αὐξάνω (/auk.sá.no:/, “crescer”), é o efeito da extensão do deslocamento dos elétrons <i>d</i> sobre os ligantes em um complexo. Quanto mais macio o ligante, maior a deslocalização
<i>Id est</i>	expressão latina para “isto é”
<b>Metafase</b>	fase cristalina metaestável
<b>Rombo</b>	losango, do grego ῥόμβος, /róm.bos/, a partir de ῥέμβω, /'rɛm.bo/, “circundar”
<b>Superestrutura</b>	estrutura cristalina adicional sobreposta a um retículo cristalino conhecido. Importante para o entendimento de espectros de difração de elétrons de baixa energia
<b>Super-rede</b>	forma diferente de se representar um cristal, utilizando um retículo maior que a sua célula unitária
<b>Topotático</b>	característica de mudança estrutural significativa, reversível ou irreversível, em um sólido cristalino, pela inserção de uma nova espécie química, contudo, com manutenção da relação entre o retículo inicial com o final
<i>Per se</i>	expressão latina que significa “por si”, “intrinsecamente”;

## ANEXO I — HISTÓRICO ACADÊMICO

Durante o primeiro ano do mestrado acadêmico completou-se um total de 27 créditos dos 18 obrigatórios no programa de pós-graduação em química, dos quais 2 ainda estão sendo cursados. Todos os créditos foram utilizados em disciplinas ofertadas pelo próprio departamento. As disciplinas cursadas, assim como os conceitos em cada uma estão dispostos no **Quadro 1**.

**Quadro 1.** Disciplinas cursadas e os conceitos obtidos no primeiro ano de mestrado.

Ano	Disciplina	Sigla	Conceito	Status	Créditos
2018	Coloides e Química de Superfícies	QUIM-7003	B	Aprovado	4
	Nanoquímica e Nanomateriais	QUIM-7023	B	Aprovado	4
	Seminários M1	QUIM-7042	A	Aprovado	1
	Espectroscopia Vibracional e Eletrônica	QUIM-7007	B	Aprovado	4
	Química Inorgânica Avançada	QUIM-7031	A	Aprovado	4
	Princípios Da Química	QUIM-7046	B	Aprovado	4
2019	<i>Electronic Structure and Molecular Properties: from Theory to Applications</i>	QUIM-7045	A	Aprovado	2
	Materiais Lamelares — Síntese, Caracterização e Aplicações	QUIM-7045	C	Matriculado	2
	Prática de Docência em Química	QUIM-7024	A	Aprovado	1
	Seminários M2	QUIM-7043	A	Aprovado	1

Nesse período, também aconteceu o primeiro Simpósio Paranaense de Microscopia Eletrônica e Microanálise (I SPMEM), no qual houve a participação em assistência de palestras, apresentação de pôster e concurso cultural.

## ANEXO II — PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

Na V Reunião Anual de Argilas (VRAA), na Universidade de Franca (UNIFRAN) foram apresentados dois trabalhos realizados no período do mestrado. Um sobre a nova rota sintética reportada para a síntese do hidroxissulfato cloreto de zinco e sódio, levando a cristais de maior pureza e qualidade, intitulado “*Novel Synthesis Route for Sodium Gordaite: a Layered Hydroxide Salt with Cation Exchange Capacity*” e outro intitulado “*Incorporation of Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> into Layered Sodium Gordaite (NaZn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O) by Diadochy Reactions*” mostrando os resultados parciais da reação diadochy de íons cobalto e níquel na estrutura da gordaíta, sendo este trabalho também apresentado sob a forma de comunicação oral para a comunidade acadêmica.

Foi submetido ao *Journal of the Brazilian Chemical Society* um artigo sobre a utilização de um HDL de Zn e Al intercalado com um ânion orgânico com alta absorção na faixa do ultravioleta em óleos naturais isolantes, como agente antioxidante e como carga em nanocompósitos com polietileno de alta densidade como matriz como protetor UV.

Estão sendo redigidos e submetidos, também, outros artigos sobre os resultados obtidos dos processos diadochy com Mn, Co e Ni, com a síntese dos hidroxissais duplos lamelares trocadores catiônicos do tipo gordaíta (1) e do tipo osakaíta (2), além de um artigo (já submetido) estudando a interconversão entre as fases SMK-OSK-GOR por método eletroquímico, com indicação de potencial aplicação desses materiais como protetores para corrosão (3), um artigo envolvendo os fenômenos físico-químicos (energética e difusão) nas trocas iônicas em hidroxissais lamelares (4), um artigo sobre o novo método sintético com a hidrólise hidrotermal do íon acetato (5), um sobre a interconversão OSK-GOR (6) e um artigo de revisão sobre os recentes desenvolvimentos na química de hidroxissais lamelares (7), envolvendo uma revisão de literatura sugerida neste documento.

**ANEXO III — TABELAS DE CARACTERES PARA OS GRUPOS DE PONTO  
ENVOLVIDOS NESTE TRABALHO**

<b>C<sub>3v</sub></b>	E	2C <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>		
A <sub>1</sub>	1	1	1	<i>z</i>	<i>x<sup>2</sup>+y<sup>2</sup>, z<sup>2</sup></i>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	<i>R<sub>z</sub></i>	
E	2	-1	0	<i>(x, y), (R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>)</i>	<i>(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, xy)(xz, yz)</i>
<i>Γ<sub>x,y,z</sub></i>	3	0	1		

<b>T<sub>d</sub></b>	E	C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>		
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1		<i>x<sup>2</sup>+y<sup>2</sup>+z<sup>2</sup></i>
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		<i>(2z<sup>2</sup>-x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)</i>
T <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1	<i>(R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub>)</i>	
T <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1	<i>(x,y,z)</i>	<i>(xy, xz, yz)</i>
<i>Γ<sub>x,y,z</sub></i>	3	0	-1	-1	1		

<b>O<sub>h</sub></b>	E	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> <sup>2</sup>	<i>i</i>	6S <sub>4</sub>	8S <sub>6</sub>	3σ <sub>h</sub>	6σ <sub>d</sub>		
A <sub>1g</sub>												<i>x<sup>2</sup>+y<sup>2</sup>+z<sup>2</sup></i>
A <sub>2g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E <sub>g</sub>	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		<i>(2z<sup>2</sup>-x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)</i>
T <sub>1g</sub>	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	<i>(R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub>)</i>	
T <sub>2g</sub>	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		<i>(xy, xz, yz)</i>
						-						
A <sub>1u</sub>	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
						-						
A <sub>2u</sub>	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1		
						-						
E <sub>u</sub>	2	-1	0	0	2	2	0	1	2	0		
						-						
T <sub>1u</sub>	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	1	1	<i>(x,y,z)</i>	
						-						
T <sub>2u</sub>	3	0	1	-1	-1	3	1	0	1	-1		
						-						
<i>Γ<sub>x,y,z</sub></i>	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	1	1		

**ANEXO IV — TABELAS DE PRODUTO DIRETO PARA OS GRUPOS DE PONTO  
ENVOLVIDOS NESTE TRABALHO**

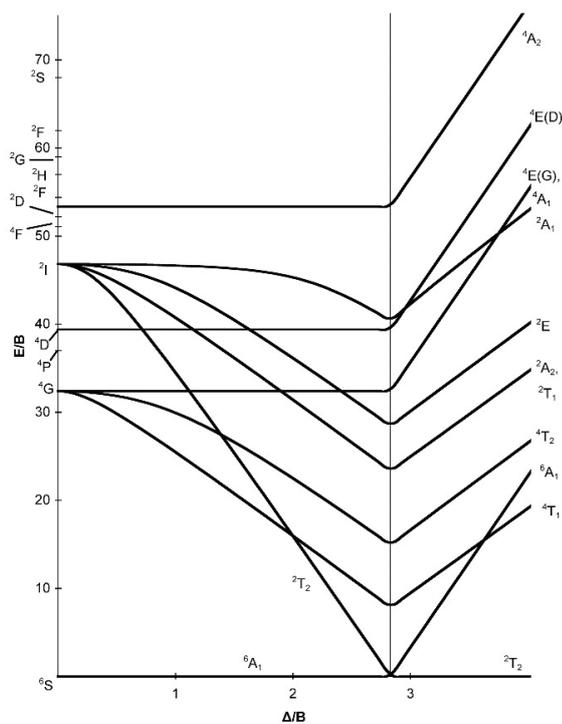
Produtos antissimétricos em colchetes.

<b>C<sub>3v</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>3d</sub>, D<sub>3h</sub></b>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E
A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E
A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	E
E	E	E	A <sub>1</sub> + <b>[A<sub>2</sub>]</b> + E

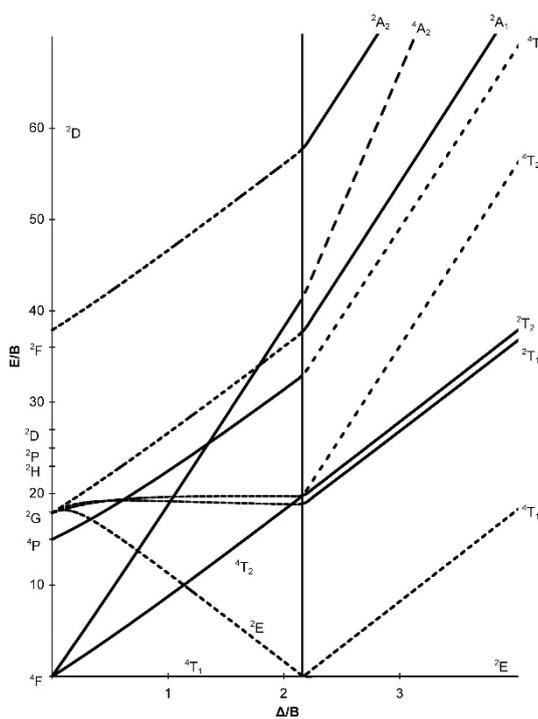
<b>O, O<sub>h</sub>, T, T<sub>d</sub>, T<sub>h</sub></b>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	E	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>
E	E	E	A <sub>1</sub> + <b>[A<sub>2</sub>]</b> + E	T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>
T <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> + E + <b>[T<sub>1</sub>]</b> + T <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> + E + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>
T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> + E + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> + E + <b>[T<sub>1</sub>]</b> + T <sub>2</sub>

## ANEXO V — DIAGRAMAS DE TANABE-SUGANO PARA OS ÍONS METÁLICOS ESTUDADOS NESTE TRABALHO

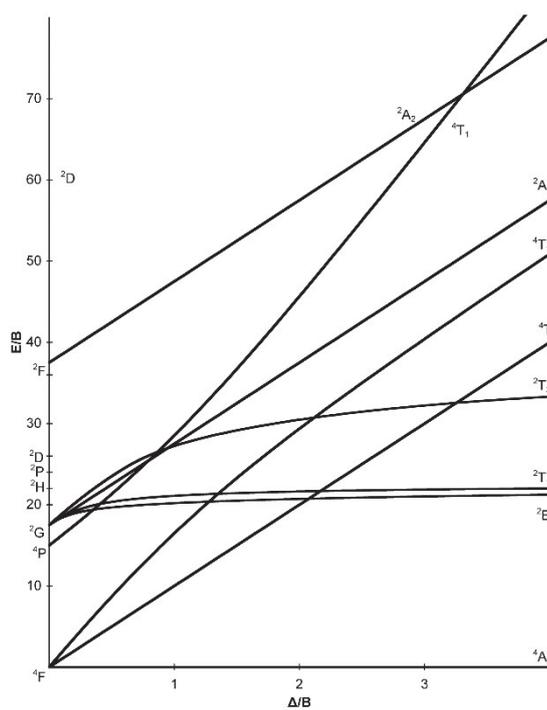
**Figura AxV.1** Diagrama de Tanabe-Sugano para íons de configuração  $d^5$ , viz.  ${}^{\text{oct}}\text{Mn}^{2+}$ .



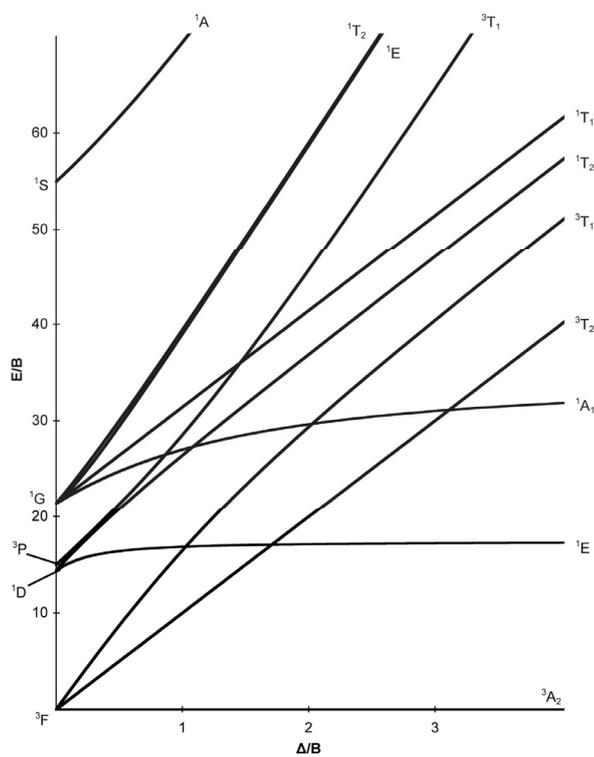
**Figura AxV.2** Diagrama de Tanabe-Sugano para íons de configuração  $d^7$ , viz.  ${}^{\text{oct}}\text{Co}^{2+}$ .



**Figura AxV.3** Diagrama de Tanabe-Sugano para íons de configuração  $d^3$  octaédricos, ou  $d^7$  tetraédricos, viz.  ${}^{\text{tet}}\text{Co}^{2+}$ .



**Figura AxV.4** Diagrama de Tanabe-Sugano para íons de configuração  $d^8$ , viz.  ${}^{\text{oct}}\text{Ni}^{2+}$ .



## APÊNDICE I — MÉTODO PARA ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA (SAED) PARA SISTEMAS CRISTALINOS HEXAGONAIS

### 1. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE SAED

#### 1.1. PREPARO DAS AMOSTRAS:

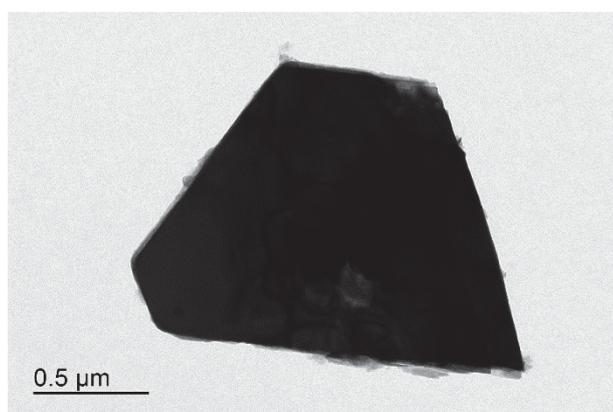
As amostras em pó devem ser dispersas em solvente adequado sem o auxílio de ultrassom a fim de se manter a integridade dos cristais dispersos. Deve-se pingar o material no porta-amostras (tela de cobre com filme de carbono amorfo), de preferência em regiões diferentes com concentrações diferentes para se obter uma ideia melhor das amostras e seus tamanhos. Solventes voláteis, ao secar, tendem a mudar a orientação dos cristais lamelares.

A amostra preparada pode ser utilizada tanto para a microscopia eletrônica de transmissão quanto para a análise de SAED.

#### 1.2. ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Os espectros devem ser adquiridos das amostras que apresentarem melhor o fenômeno de difração. Para se obter espectros com *spots* mais precisos e de uma amostra pura, a área selecionada deve abranger apenas a partícula da lamela que se deseja analisar — não muito grossa — para que se obtenha a análise de monocristais apenas. A **Figura Apl. 1** mostra um cristal ideal para a aquisição de um espectro de SAED.

**Figura Apl. 1.** Imagem de MET de um cristal de gordaíta.



### 1.3. O PADRÃO DE OURO

Para cada dia de análise, deve-se obter o espectro de difração de elétrons de uma amostra de ouro previamente preparada, a fim de se calibrar as medidas das amostras ainda desconhecidas com o padrão já tabelado do cristal de ouro metálico a fim de se levar em conta as especificidades termodinâmicas do dia da análise.

## 2. MEDIDAS DE PARÂMETROS DE REDE

### 2.1. COMPARAÇÃO COM O PADRÃO DE OURO

Deve-se construir a curva de calibração analítica do padrão de difração de elétrons do ouro. Cada curva de calibração deve ser utilizada para as análises de seu respectivo dia, para se levar em conta mudanças de temperatura e pressão ambientes. As medidas devem ser feitas em um programa que meça distâncias em imagens (*e.g.* os *softwares* livres GIMP – GNU Image Manipulation Program e ImageJ).

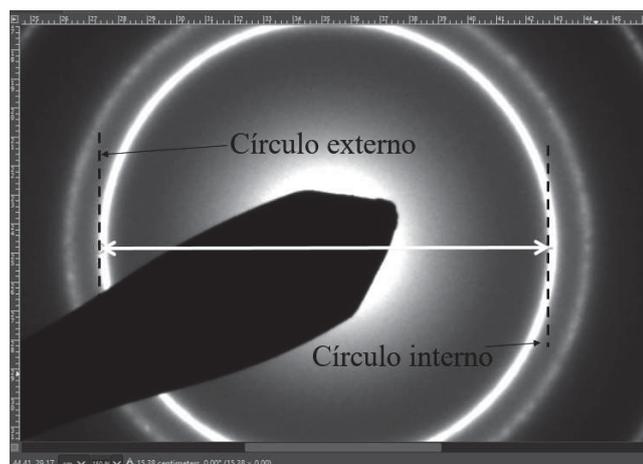
A curva deve ser construída medindo-se os diâmetros dos anéis de difração (característica policristalina) do ouro. A medida deve ser feita de forma com que o diâmetro médio do círculo, entre limites interno e externo, seja obtido. Sugere-se a medida da distância entre um limite interno até o limite externo do outro lado do círculo, passando pelo centro do espectro. Utiliza-se a “Ferramenta de medidas” (Shift+M) no GIMP. A **Figura Apl. 2** ilustra essa etapa, com a medida sendo feita de uma extremidade interior à outra extremidade exterior.

Para se obter uma maior precisão,  $N$  medidas podem ser feitas dessa forma e a média delas pode ser utilizada.

**Atenção:** a resolução original das imagens é de grande importância nesse método, e deve ser mantido para se poder comparar os resultados.

O ouro é utilizado como padrão de comparação pois seu espectro de difração é muito bem conhecido e todos os anéis de difração indexados aos seus planos cristalinos, de estrutura cúbica de face centrada (*fcc*, *face centered cubic*). A **Tabela 1** pode ser utilizada para se calibrar as medidas por esse método, com os dados obtidos pela resolução estrutural do ouro. Utiliza-se, no máximo os primeiros cinco anéis a partir do centro do espectro devido ao erro associado aos anéis mais externos.

**Figura ApI. 2.** Medida do primeiro anel de difração do padrão de ouro.

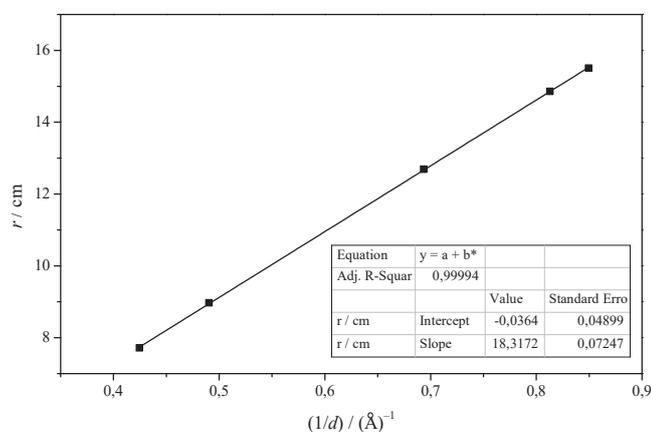


**Tabela 1.** Relações dos anéis de difração de elétrons do ouro metálico, seus índices de Miller, com suas distâncias interplanares e suas distâncias recíprocas ( $d^{-1}$ ) correspondentes.

$(hkl)$	$d / \text{Å}$	$(1/d) / \text{Å}^{-1}$
(111)	2,354991	0,42463
(002)	2,038985	0,49044
(022)	1,442003	0,69348
(113)	1,229997	0,81301
(222)	1,176997	0,84962

Com essas informações do ouro, é possível então se construir a curva de calibração analítica que relacione as distâncias medidas no *software* e os valores de fato na rede recíproca, como mostra a **Figura ApI. 3**.

**Figura ApI. 3.** Curva de calibração construída a partir dos valores conhecidos de  $d^{-1}$  do ouro. Equação de reta  $y = Ax + B$ .



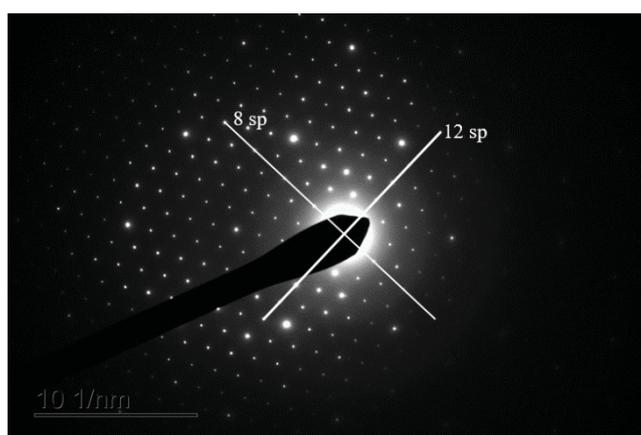
Esse gráfico é construído pelo valor do raio ( $r$ ) do anel de difração do ouro, em centímetros, em função do inverso da distância entre seus planos cristalinos ( $d^{-1}$ ), medidos em ångströms recíprocos ( $\text{Å}^{-1}$ ), que leva à equação de reta mostrada na equação (E.Apl.1), onde  $a$  e  $b$  são os coeficientes angular e linear. Com os resultados da **Figura Apl. 3**, pode-se analisar o material de interesse.

$$r = A \times d^{-1} + B \quad (\text{E.Apl.1})$$

## 2.2. ANALISANDO ESPECTROS DOS MATERIAIS DE INTERESSE

HSLs e HDLs mostram, em sua maioria, redes cristalinas hexagonais, projetando também padrões hexagonais do espaço recíproco como mostra a **Figura Apl. 4**. Essa projeção, quando feita com um feixe de elétrons, pode ser chamada de espectro de SAED, e gera um padrão espacial de pontos de maior incidência de elétrons, os *spots*. A **Figura Apl. 4** também esclarece o padrão de difração da amostra. Cristais de redes hexagonais projetarão em seus espectros de SAED padrões de *spots* hexagonais, que podem ser analisados pelos losangos que os formam.

**Figura Apl. 4.** Espectro de SAED de um cristal de gordaíta, marcando-se medidas com 12 *spots* (sp) e 8 sp em diferentes direções cristalográficas.



A medida em SAED da amostra deve ser feita de modo semelhante à do padrão de ouro, com a média das posições dos *spots* (limites interiores e exteriores).

Em padrões hexagonais, faz-se duas medidas: a distância maior e a menor entre *spots* do mesmo hexágono. Para que as medidas tenham maior precisão, é necessário se traçar uma

reta que contenha o maior número de *spots* envolvidos no losango em análise, passando pelo centro do espectro, ou o mais próximo dele, para se evitar erros associados aos desvios ópticos do equipamento e detector.

A medida do raio  $r$  entre os *spots* em diferentes direções cristalográficas pode ser calculado por meio da equação (E.ApI.2), levando-se em consideração a média das  $N$  medidas de distância  $D_i$  obtida na projeção, com o número de *spots*  $s_i$  da medida.

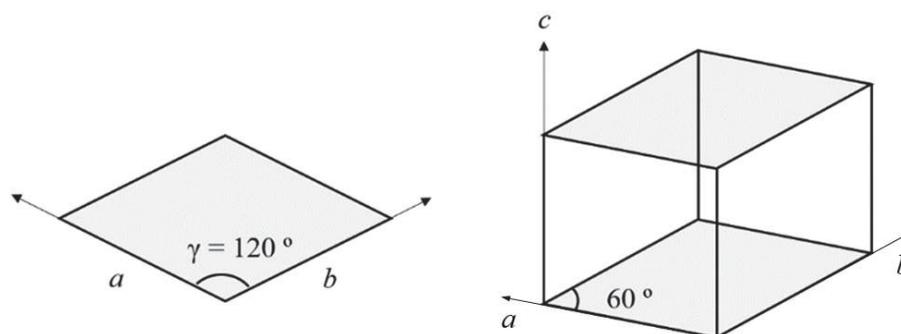
$$r = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \frac{D_i}{(s_i - 1)}$$

E.ApI.2

### 2.3. CONVERSÃO ESPAÇO RECÍPROCO $\rightarrow$ ESPAÇO REAL

Devido à preferência de orientação dos cristais bidimensionais de materiais lamelares, o parâmetro de rede  $c$  não é calculável em análises de SAED normais, sendo apenas analisados os parâmetros  $a$  e  $b$ . Em cristais de rede hexagonal, supõe-se que  $a = b$ , e que o ângulo  $\gamma$  entre eles é de  $120^\circ$  (Figura ApI.5).

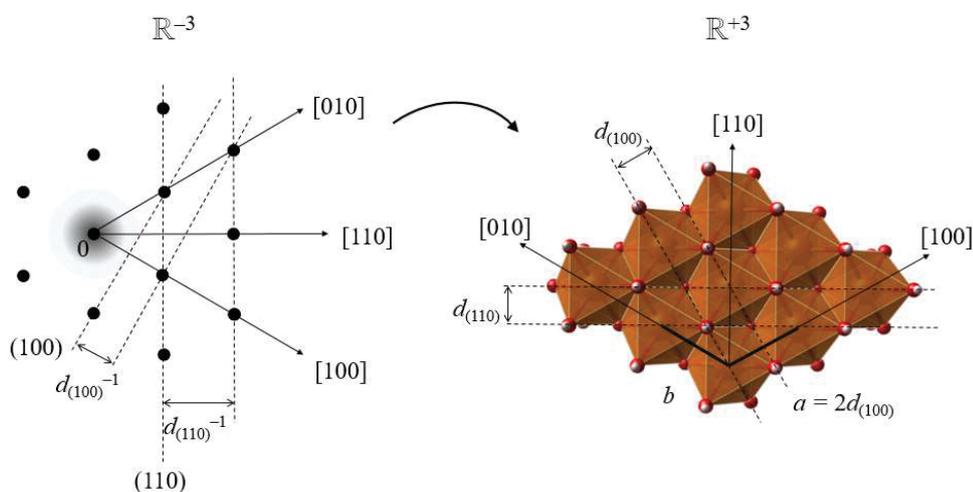
Figura ApI.5. Esquema da estrutura de um cristal hexagonal, com seus eixos cristalográficos.



Lança-se mão da geometria para se obter os valores dos parâmetros de rede. Dos resultados de  $d^{-1}$  (no espaço recíproco,  $\mathbb{R}^{-3}$ ) obtidos das equações de reta das curvas de calibração, calcula-se o valor de  $d$  (no espaço real  $\mathbb{R}^3$ ) que se refere à distância de fato entre os planos cristalinos, que se repetem na rede inteira, que dependem, portanto do grupo de planos envolvidos, identificados pelos índices de Miller ( $hkl$ ):  $d_{(110)} \neq d_{(100)}$ .

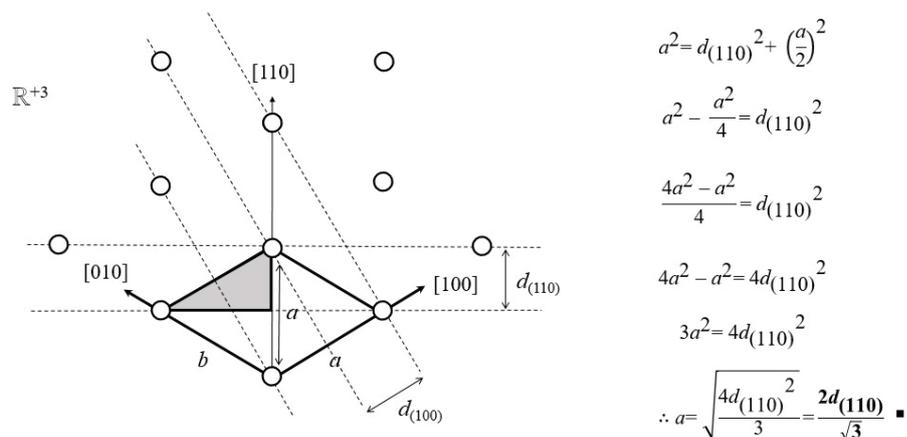
A Figura ApI. 6 mostra alguns planos referentes ao espaço real e ao espaço recíproco.

**Figura Apl. 6.** Planos cristalinos do espaço real e sua relação com a projeção no espaço recíproco em uma rede cristalina hexagonal do tipo brucita.



Os valores para os parâmetros de rede não basais,  $a$  e  $b$ , podem ser calculados a partir das distâncias interplanares obtidas pelos espectros de SAED, por meio da geometria relativa à estrutura cristalina da lamela no espaço real (**Figura Apl. 7**).

**Figura Apl. 7.** Relação entre os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  e as distâncias interplanares calculadas por meio do espectro de SAED.



As medidas nos espectros de SAED podem ser então convertidos aos valores das distâncias interplanares, convertendo-se  $d^{-1}$ , relacionado ao padrão de ouro, em valores de  $d$ , e com isso se obter as medidas dos parâmetros de rede  $a$  e  $b$ , com o auxílio da equação de reta da curva de calibração do padrão de ouro previamente preparada, como a **Tabela 2** mostra.

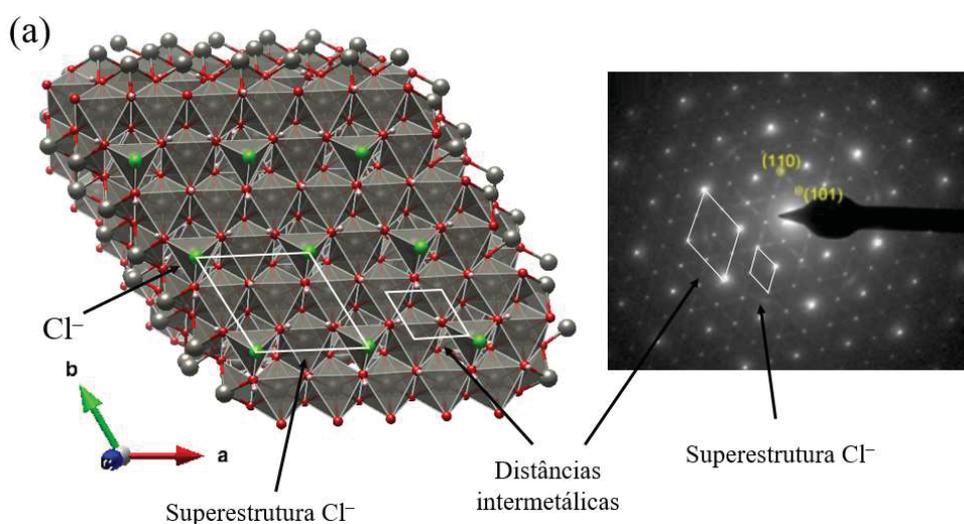
**Tabela 2.** Exemplo de conversão dos valores das medidas das distâncias entre os *spots* (medidas em cm) a  $d^{-1}$  (medidas em  $\text{\AA}^{-1}$ ) com a equação  $y = Ax + B$ . Valores de  $a$  que não estão em negrito não têm significado físico.

Sistema de <i>spots</i>	( <i>hkl</i> )	$D / \text{cm}$	$s - 1$	$D_0 / \text{cm}$	$d_{\text{exp}}^{-1} / (\text{\AA}^{-1})$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$(2d = a) / \text{\AA}$	$2d/\sqrt{3} / \text{\AA}$
Superestrutura	(110)	30,55	7	4,36	0,24	4,16	<b>8,32</b>	4,81
	(010)	35,42	14	2,53	0,14	7,14	14,27	<b>8,24</b>
	(100)	35,34	14	2,52	0,14	7,15	14,31	<b>8,26</b>
Entre metais	(110)	46,56	4	11,64	0,64	1,57	<b>3,14</b>	1,81
	(010)	40,2	6	6,70	0,37	2,72	5,44	<b>3,14</b>
	(100)	40,09	6	6,68	0,37	2,73	5,45	<b>3,15</b>

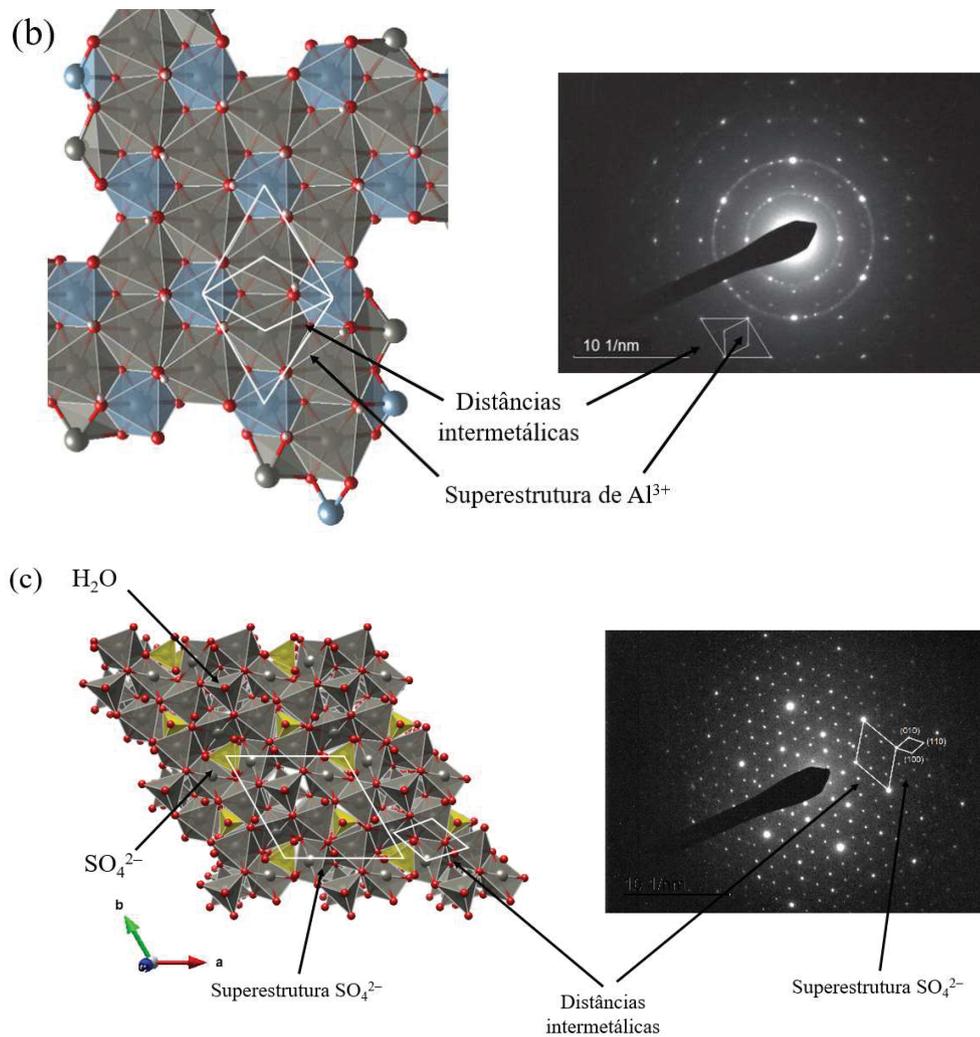
## 2.4. SUPERESTRUTURAS CRISTALINAS

Compostos cristalinos mais complexos podem apresentar em seus espectros de SAED padrões de *spots* diferentes menores dentro das células unitárias simples, o que representa, no espaço real, em estruturas cristalinas maiores que se sobrepõem à estrutura básica. As superestruturas costumam ser observadas em hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares por conta de suas estruturas cristalinas mais complexas. Suas dimensões de seus parâmetros de rede são frequentemente observadas como múltiplos, com um fator  $f$ , das dimensões das suas estruturas cristalinas básicas (**Figura ApI.8**).

**Figura ApI.8.** Superestruturas cristalinas do hidroxicloreto de zinco, com  $f = 2$  (**a**)\*, de um HDL  $\text{Zn}_2\text{Al}$ , com  $f = \sqrt{3}$  (**b**) e do hidroxissulfato de zinco, com  $f = \sqrt{7}$  (**c**), e suas projeções no espaço recíproco.



**Figura Apl.8.** Superestruturas cristalinas do hidroxiclreto de zinco, com  $f=2$  (a)\*, de um HDL  $Zn_2Al$ , com  $f=\sqrt{3}$  (b) e do hidrossulfato de zinco, com  $f=\sqrt{7}$  (c), e suas projeções no espaço recíproco. (continuação).



\* Song, B et al. *Crystal Growth & Design*, 17(6), 3548-3555.

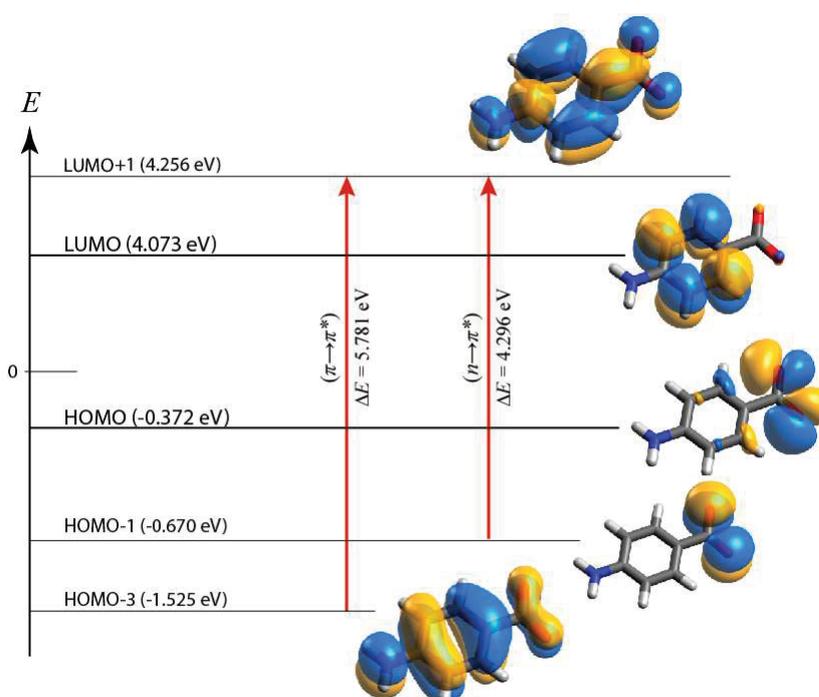
## APÊNDICE II — ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO ÂNION *P*-AMINOBENZOATO

Cálculos de DTF para o ânion de *p*-aminobenzoato em vácuo mostram que as bandas de absorção vistas em regiões do ultravioleta nos espectros de DR-UV/VIS da espécie são causados pela absorção de fótons em duas formas principais de transições eletrônicas que envolvem os orbitais de fronteira. Uma delas, uma transição do tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$ , envolve os orbitais HOMO-3 e LUMO+1, que estão relacionados com o sistema  $\pi$ -conjugado do ânion. O outro, uma transição eletrônica do tipo  $\pi^* \leftarrow n$  envolvendo os elétrons do orbital não-ligante HOMO-1 (com contribuições principais dos átomos de oxigênio no grupo carboxilato) ao orbital LUMO+1, de caráter  $\pi^*$  muito maior no sistema- $\pi$ . Isso pode ser visto na **Figura ApII.1**. Os valores de energia dessas transições eletrônicas podem ser obtidos por meio da equação (1), substituindo os valores com o *output* dado pelo programa ORCA.

$$\Delta E = E_{\text{photon}} = E(\Psi_f) - E(\Psi_0) \quad (1)$$

onde  $\Delta E$  é a energia do fóton absorvido, e  $E(\Psi_0)$  e  $E(\Psi_f)$  são os valores de energia do estado fundamental e excitado respectivamente em uma transição eletrônica  $\Psi_f \leftarrow \Psi_0$ .

**Figura ApII.1.** Transições eletrônicas envolvendo os orbitais de fronteira no *p*-aminobenzoato no vácuo calculado em nível de teoria de B3LYP/6-31G. Os orbitais foram gerados pelo software Avogadro.<sup>237</sup>



Os resultados do DFT na **Figura ApII.1** mostram que a interação do íon *p*-aminobenzoato com a radiação ultravioleta se trata, de fato, das transições de natureza  $\pi^* \leftarrow \pi$  e  $\pi^* \leftarrow n$ , como se é geralmente esperado para moléculas orgânicas absorvedoras de luz por sistema  $\pi$ -conjugado —, visto que os valores de  $\Delta E$  se mostram próximos dos dados experimentais por espectroscopia DR-UV/VIS. Os resultados gerais são comparados na **Tabela ApII.1**. É interessante notar que o formato do orbital LUMO+1 se assemelha à estrutura canônica quinoidal esperada do *p*-aminobenzoato. É usual se ver as formas quinoides relacionadas a estados excitados (ocupação de orbitais moleculares de mais alta energia previamente desocupados) em espécies químicas com caráter aromático, como algumas moléculas e polímeros conjugados. Esses orbitais geralmente mostram um alto caráter de antiligação de simetria  $\Pi$ .

**Tabela ApI.1.** Comparação entre dados experimentais de DR-UV/VIS e DFT a nível teórico de B3LYP/6-31G.

Transição eletrônica	Orbitais $\Psi_f \leftarrow \Psi_0$	DRUV-VIS		B3LYP/6-31G	
		$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\Delta E / \text{eV}$	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\Delta E / \text{eV}$
$\pi^* \leftarrow \pi$	LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO-3	229	5.41	214	5.781
$\pi^* \leftarrow n$	LUMO+1 $\leftarrow$ HOMO-1	294	4.22	251	4.266

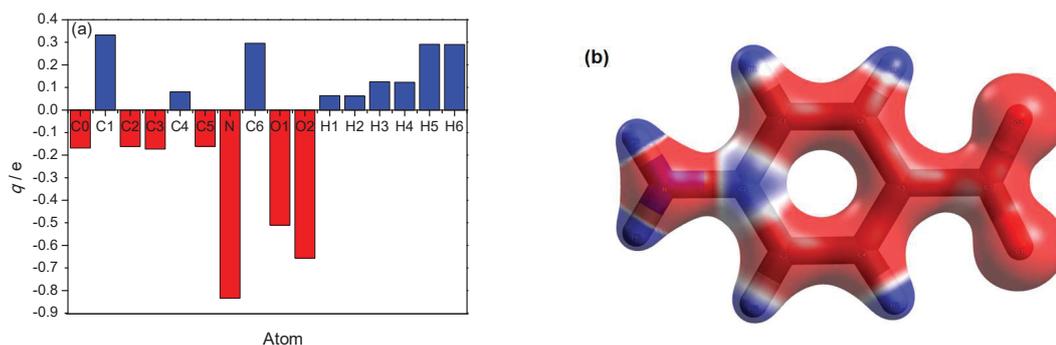
Ainda na **Figura ApII.1**, A estrutura otimizada do *p*-aminobenzoato mostra que o grupo amina no ânion se encontra completamente no plano do anel aromático. Os cálculos de DFT mostram que a hibridização dos orbitais de fronteira do átomo de nitrogênio é  $sp^2$ , resultando na grande contribuição dos seus elétrons do orbital *p* puro no sistema  $\pi$ -conjugado do ânion e, portanto, na sua absorção de radiação ultravioleta. No orbital HOMO-3 (de grande caráter  $\pi$  ligante no anel aromático), o orbital *p* não hibridizado do átomo de nitrogênio pode ser visto.

Os resultados também mostram que o ânion de *p*-aminobenzoato é uma espécie polar, como esperado, visto que seu momento de dipolo eletrônico é não-nulo ( $\vec{\mu} \neq \vec{0}$ ), e inclusive de alto módulo:  $\mu = 12.50$  D. Isso se deve ao acúmulo de cargas nos átomos eletronegativos da amina e, principalmente, no grupo carboxilato, como visto na **Figura ApII.2**. É possível ver, também, que a soma de todas as cargas atômicas no íon,  $q_T$ , é

$$q_T \equiv \sum_i q_i = -1,00 \text{ e}$$

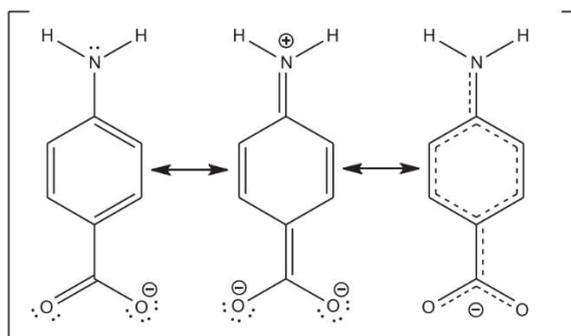
tal como é a carga total do íon de *p*-aminobenzoato.

**Figure ApII.1.** Distribuição de cargas de Mulliken para cada átomo **(a)** e densidade eletrônica molecular colorida por superfície de potencial eletrostático **(b)** obtidos para o estado fundamental por cálculos de nível de teoria de B3LYP/6-31G.



Percebe-se que a carga iônica está concentrada principalmente nos átomos cujos orbitais compõem o sistema conjugado de elétrons (átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio). Isso confirma a teoria de que, apesar da carga estar presente em toda a espécie por conta do efeito de ressonância, o *p*-aminobenzoato é atraído às lamelas carregadas positivamente pelo grupo carboxilato, (que tem maior densidade de cargas negativas) quando intercalado em hidróxidos duplos lamelares. Além disso, a **Figura ApII.2** mostra que a estrutura canônica que mais contribui para a ressonância (**Figura ApII.3**) é aquela na qual as cargas se encontram nos átomos mais eletronegativos.

**Figura ApII.3.** Estruturas canônicas de ressonância do *p*-aminobenzoato.



### APÊNDICE III — DEDUÇÃO DO OSCILADOR HARMÔNICO CLÁSSICO PARA A ATRIBUIÇÃO DE BANDAS NO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO

Para um oscilador harmônico clássico (sistema massa-mola), tem-se que a força aplicada para se esticar a mola é proporcional à sua constante de força  $k$  e à distância esticada na direção contrária à força,  $\vec{x}$ , definida pela Lei de Hooke:

$$\vec{F} = -k\vec{x}$$

Lançando-se mão da segunda Lei de Newton, é possível se obter uma definição mais formal da Lei de Hooke,

$$\vec{F} \equiv \frac{d\vec{p}}{dt} = \mu_{AB} \frac{d^2\vec{x}}{dt^2} = -k\vec{x}$$

onde  $\vec{p}$  é o momento linear do sistema e  $\mu_{AB}$  é a sua massa reduzida

$$\mu_{AB} \equiv \frac{\prod_i m_i}{\sum_i m_i} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}.$$

Essa forma da Lei de Hooke pode ser rearranjada a fim de se obter uma equação diferencial ordinária (EDO) de segunda ordem, linear e homogênea:

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{x} + \frac{k}{\mu_{AB}} \vec{x} = \vec{0},$$

que pode ser escrita com a notação diferencial de Newton por haver um operador de derivação em relação ao tempo:

$$\ddot{x}(t) + \frac{k}{\mu_{AB}} x(t) = 0.$$

Essa equação pode ser resolvida com o auxílio da transformada de Laplace, tomando-se  $X(s)$  como a transformada de Laplace de  $x(t)$ . Então as transformadas de Laplace necessárias são:

$$\mathcal{L}\{x(t)\} = \int_0^{+\infty} x(t)e^{-st} dt \equiv X(s)$$

$$\mathcal{L}\{\dot{x}(t)\} = s \cdot X(s) - x(0)$$

$$\mathcal{L}\{\ddot{x}(t)\} = s^2 \cdot X(s) - s \cdot x(0) - \dot{x}(0).$$

Substituindo-se as transformadas de Laplace na EDO, tem-se

$$[s^2 \cdot X(s) - s \cdot x(0) - \dot{x}(0)] + \frac{k}{\mu_{AB}} X(s) = 0,$$

e rearranjando-se, com  $X(s)$  em evidência,

$$\left[ s^2 + \frac{k}{\mu_{AB}} \right] X(s) = s \cdot x(0) - \dot{x}(0)$$

$$X(s) = \frac{s \cdot x(0) - \dot{x}(0)}{\left[ s^2 + \frac{k}{\mu_{AB}} \right]}.$$

Com o auxílio da tabela de transformadas de Laplace, tem-se que

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} \right\} = \text{sen}(at)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s}{s^2 + \omega^2} \right\} = \text{cos}(at).$$

Tem-se então que a função  $x(t)$  se dá como uma combinação linear dos possíveis resultados da transformada inversa de Laplace.

$$\therefore \mathcal{L}^{-1}\{X(s)\} = \sum_i c_i \cdot \mathcal{L}^{-1}\{X_i(s)\} = x(t)$$

$$x(t) = c_1 \cdot \cos(\omega t) + c_2 \cdot \text{sen}(\omega t)$$

Para se calcular os coeficientes  $c_1$  e  $c_2$  que permanecem desconhecidos, usa-se as condições de contorno do oscilador harmônico, tem-se que em  $x(0) = x_{\text{máx}} = x_0$

$$x(0) = c_1 \cdot \cos(0) + c_2 \cdot \text{sen}(0)$$

$$\therefore x(0) = c_1 \cdot 1 = x_0$$

portanto, conclui-se que a função da posição no tempo para o oscilador é

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 \cdot \cos(\omega t) \quad \blacksquare$$

onde  $\omega$  é a frequência natural de oscilação, e  $x_0$  é a posição inicial — e com isso a amplitude do movimento harmônico

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{AB}}}} = 2\pi\nu = \frac{2\pi c}{\lambda} = 2\pi c\bar{\nu}$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $\lambda$  é o comprimento da onda e  $\bar{\nu}$  é seu número de onda.

A energia potencial associada ao movimento harmônico no oscilador pode ser calculada por meio da definição de trabalho, sendo a energia necessária para se esticar a mola no espaço  $\Delta\vec{x}$ .

$$W \equiv \lim_{\Delta\vec{x} \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n \vec{F}(\vec{x}_i) \cdot \Delta\vec{x} = \int \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

$$W \equiv - \int_0^x -(\omega^2 \mu_{\text{AB}}) \vec{x} \cdot d\vec{x} = V(\vec{x}), \therefore V(x) = \frac{1}{2} \omega^2 \mu_{\text{AB}} x^2 \quad \blacksquare$$