

# PREDIÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE HIDRATAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS POR QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL

## PREDICTION OF HYDRATION FREE ENERGY OF METAL CATIONS BY COMPUTATIONAL QUANTUM CHEMISTRY

**Victória Souza da Silva Miranda**

Aluna de Graduação de Química, no 7º período, FTESM  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: julho de 2023 a agosto de 2024  
v.smiranda399@gmail.com

**Julio Cesar Guedes Correia**

Orientador, Químico Industrial, D. Sc.  
jguedes@cetem.gov.br

**Lucas Andrade Silva**

Coorientador, Engenheiro Químico, Mestrando  
lucas.asilva@coppe.ufjf.br

### RESUMO

A hidratação de íons envolve moléculas de água os estabilizando em solução, formando uma camada de solvatação. Esse processo é essencial em muitos processos naturais e industriais, como em síntese química e metalurgia. A energia de solvatação, constantes de associação e a estrutura da camada de solvatação são tópicos importantes. Este trabalho visa testar um recente método de mecânica quântica computacional (QM), B97-3c, para calcular a energia livre de hidratação de íons, comparando os resultados com dados experimentais e criando protocolos robustos. Foram escolhidos metais alcalinos, alcalino-terrosos, de transição e terras raras, com cargas de +1 a +3. Duas abordagens foram testadas para determinar a energia livre de hidratação ( $\Delta G$ ) dos cátions. No método (1), considera-se as moléculas de água explicitamente. No método (2), o cátion metálico é submetido ao modelo de solvente contínuo implícito SMD. O método explícito (1) demonstrou uma correlação mais forte com os dados experimentais e uma taxa de erros menor. Um modelo linear com coeficiente angular próximo de 1 foi obtido. Em ambas as abordagens, os valores de  $\Delta G$  aumentam com a carga do cátion. O método implícito (2) empregou menor custo computacional e teve menos erros para cátions monovalentes. Para cátions altamente carregados, o método explícito (1) foi mais preciso devido às interações explícitas. O método testado foi muito mais rápido que outros métodos QM tradicionais.

**Palavras-chave:** modelagem molecular; energia livre de hidratação; solvatação; hidratação de íons, teoria do funcional de densidade.

### ABSTRACT

Ion hydration involves water molecules stabilizing ions in solution, forming a solvation layer. This process is essential in many natural and industrial processes, such as in chemical synthesis and metallurgy. Solvation energy, association constants, and the structure of the solvation layer are important topics. This work aims to test a recent computational quantum mechanics (QM) method, B97-3c, to calculate the free energy of ion hydration, comparing the results with experimental data and creating robust protocols. Alkaline, alkaline-earth, transition, and rare earth metals with charges of +1 to +3 were chosen. Two approaches were tested to determine the free energy of hydration ( $\Delta G$ ) of the cations. In method (1), water molecules are explicitly considered. In method (2), the metal cation is subjected to the implicit continuous solvent model SMD. The explicit method (1) showed a stronger correlation with experimental data and a lower error rate. A linear model with an angular coefficient close to 1 was obtained. In both approaches, the  $\Delta G$  values increase with the cation charge. The implicit method (2) employed

lower computational cost and had fewer errors for monovalent cations. For highly charged cations, the explicit method (1) was more accurate due to explicit interactions. The tested method was much faster than other traditional QM methods.

**Keywords:** molecular modeling; free energy of hydration; solvation; ion hydration; density functional theory.

## 1. INTRODUÇÃO

A hidratação de íons é um processo em que estes são envolvidos e estabilizados por moléculas de água, formando uma camada de solvatação ao seu redor. Essa estabilização ocorre quando um íon é colocado em água devido às interações eletrostáticas entre as cargas do íon e os dipolos das moléculas de água. Este fenômeno está presente em diversos processos que envolvam reações em meio aquoso, como extração de terras raras, por exemplo (SCAL; SERUFF; VERA, 2020). Como a maior parte do processamento mineral e da metalurgia extrativa acontece em meio aquoso, um passo necessário para modelar reações complexas é a boa descrição da termodinâmica de hidratação dos íons envolvidos (KEPP, 2019).

A modelagem molecular envolve a criação, representação e análise de modelos moleculares por meio de algoritmos computacionais. Inclui mecânica molecular e abordagens mais complexas, como mecânica quântica, sendo a mais popular a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Estes métodos computacionais possibilitam investigar e descrever detalhadamente reações com íons, permitindo simulações do comportamento atômico (PEREIRA et al., 2021), proporcionando detalhes valiosos sobre as interações íon-água e as propriedades das soluções iônicas (PESSOA et al., 2018). Recentemente, o método B97-3c foi proposto como uma alternativa robusta e mais rápida que outros métodos DFT tradicionais, tendo sido validado para várias propriedades de diversos tipos de sistemas químicos (BRANDENBURG et al., 2018). Porém, a energia livre de hidratação de cátions ( $\Delta G$ ) não foi extensamente contemplada ainda, motivando este trabalho. Esta validação se dá pela comparação dos resultados das simulações computacionais com dados experimentais disponíveis (HEERDT; MORGON, 2011).

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é testar e validar duas metodologias de modelagem molecular para cálculo de interação entre água e cátions para obtenção do valor de  $\Delta G$  de hidratação, utilizando o método DFT B97-3c. Além disso, uma breve comparação de tempo computacional com outros métodos é explorada.

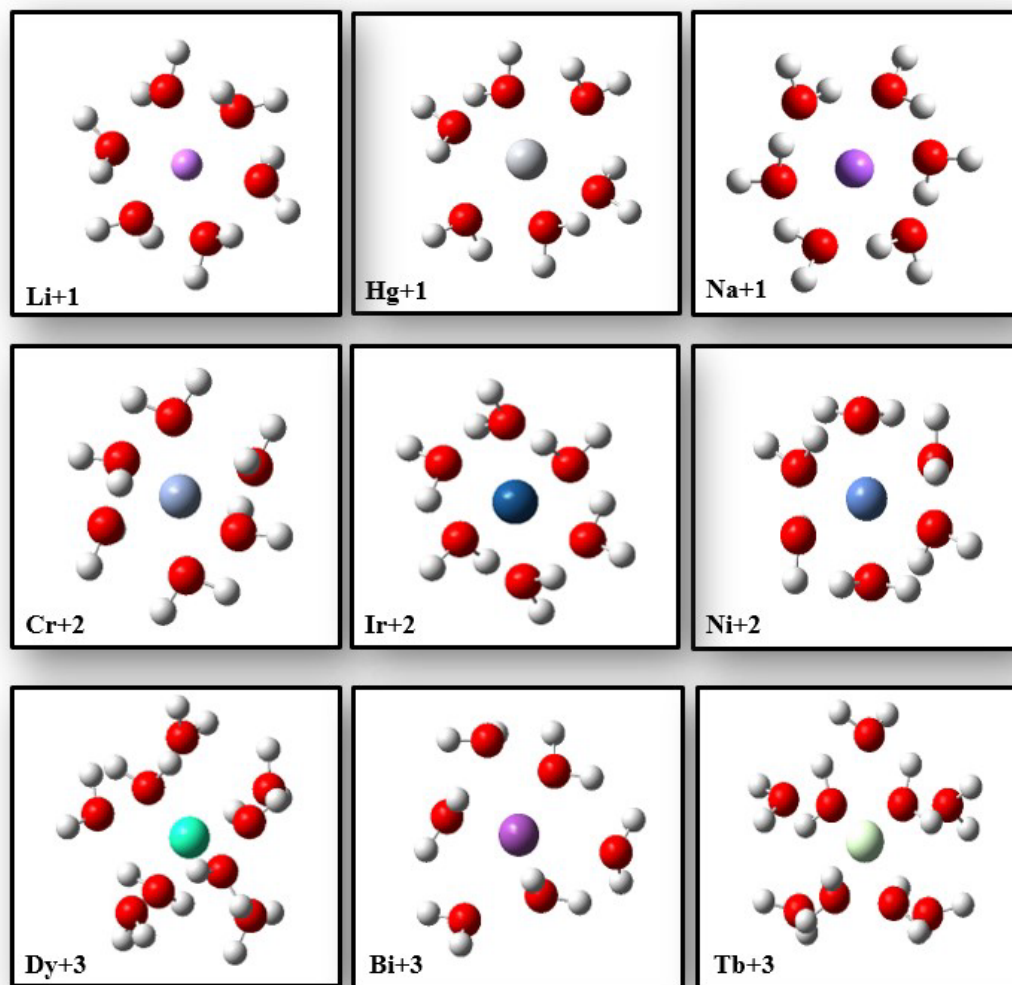
## 3. METODOLOGIA

Foram selecionados alguns cátions metálicos e suas estruturas foram desenhadas no software gráfico Avogadro (HANWELL et al., 2012) e após foram testadas duas vias para o cálculo da energia livre de hidratação dos cátions,  $\Delta G$ . Na via (1) uma reação de hidratação considerando explicitamente as moléculas de água; na via (2) o cátion metálico puro sob efeito do modelo de solvente contínuo implícito SMD (*Solvation Model based on electron Density*, MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009).

Cálculos de otimização de geometria, frequência e solvatação foram conduzidos com o pacote Orca 4.2.1 (NEESE, 2012) em nível DFT, utilizando o método compósito B97-3c (BRANDENBURG et al., 2018). Alguns cátions foram escolhidos para serem testados também com dois outros métodos de DFT tradicionais e amplamente utilizados, B3LYP-D4 e BP86 para a comparação de tempo computacional com o método escolhido para todos os cálculos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

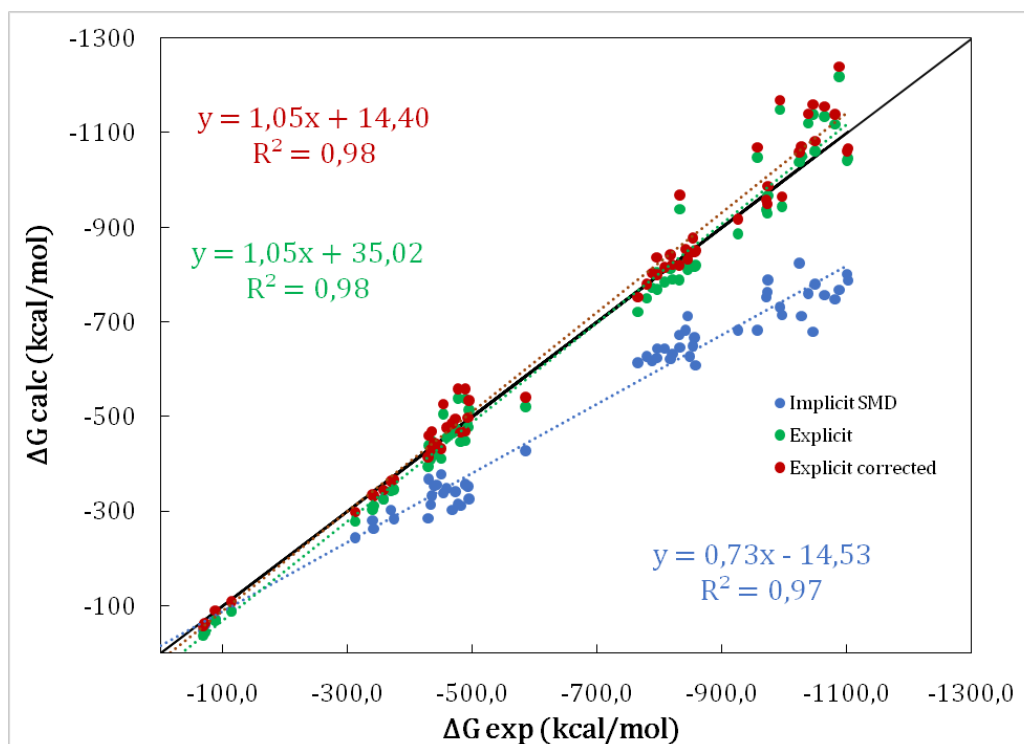
Um número médio de seis moléculas de água de hidratação foi escolhido para os cátions metálicos, com exceção dos metais do grupo dos lantanídeos, com nove águas. As configurações estruturais obtidas após a otimização de geometria são mostradas na Figura 1.



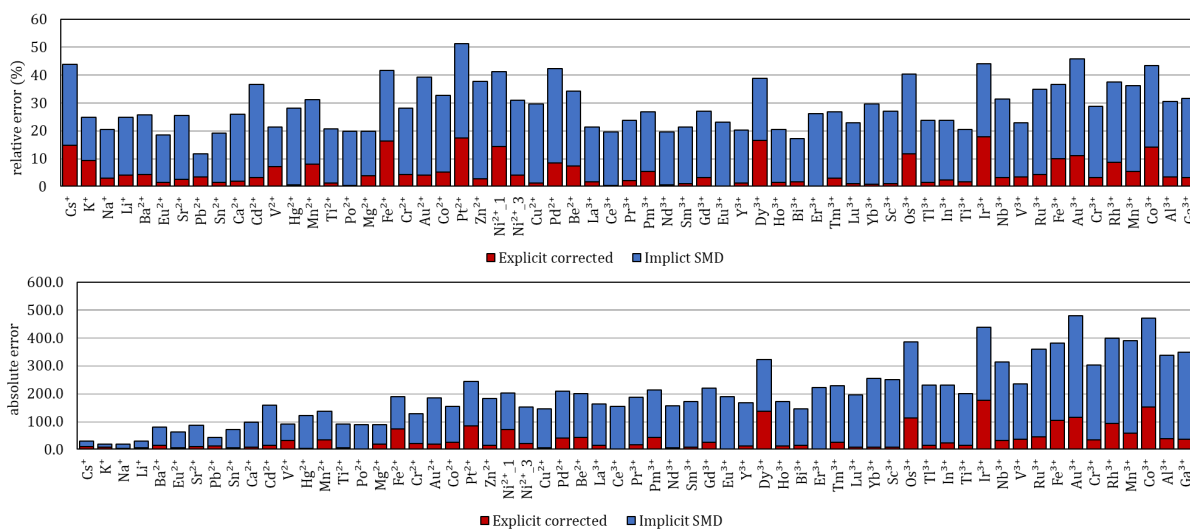
**Figura 1:** Estrutura de alguns aqua-complexos simulados.

A Figura 2 apresenta os resultados do comparativo dos valores de  $\Delta G$  calculados pelas vias propostas e valores experimentais obtidos da literatura (KEPP, 2019). Em ambos os modos, a tendência dos valores de  $-\Delta G$  aumenta com a carga do cátion, indicando que  $\Delta G$  se torna mais favorável com o aumento da carga, de acordo com o esperado. Observou-se que os resultados obtidos pelo modelo explícito apresentam um erro menor em comparação com o modelo implícito, conforme indicado pelo valor do coeficiente angular do ajuste linear. Ao aplicar um fator de escala ao valor de  $\Delta G$  de hidratação da molécula de água, os valores preditos pelo método explícito são melhorados, vista a diminuição do coeficiente linear do ajuste.

Os erros absoluto e relativo são apresentados na Figura 3. Em geral, a magnitude do erro é proporcional à das cargas, especialmente para o solvente implícito. Analisando os cátions monovalentes, observou-se que o modelo implícito apresentou um erro menor em contraste com a tendência geral. Portanto, o solvente implícito é uma opção econômica para esses cátions, uma vez que o método baseado em SMD reduz o custo computacional envolvido.



**Figura 2:**  $\Delta G$  calculado versus  $\Delta G$  experimental para os solventes explícitos e implícitos.



**Figura 3:** Erro absoluto e erro relativo do  $\Delta G$  calculado para os solventes explícito e implícito.

A Tabela 1 apresenta o tempo computacional para o cálculo dos aqua-complexos mostrados, comparando o B97-3c com outras abordagens DFT comuns, como o B3LYP-D4/def2-TZVP e o BP86/def2-TZVP, baseados nos mesmos cálculos executados em 22 processadores de um Intel Xeon E5-2620, para fundamentar a escolha do método B97-3c. Nota-se que, por exemplo, enquanto o método explícito demandou 141 minutos para completar cálculo explícito para o  $\text{Nd}^{+3}$ , o método implícito conseguiu realizar a mesma tarefa em apenas 2 minutos.

**Tabela 1:** Comparação de tempo computacional (minutos) entre métodos.

Íons	Tempo Computacional (Minutos)							
	Na <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
<b>B3LYP-D4</b>	102	133	46	88	43	76	451	143
<b>BP86</b>	44	128	20	27	13	26	116	65
<b>B97-3c explícito</b>	24	84	32	20	8	67	141	46
<b>B97-3c implícito</b>	0,13	0,38	0,15	0,13	0,13	0,38	2	1

## 5. CONCLUSÕES

Conclui-se que, na comparação entre os valores experimentais e calculados de  $\Delta G$ , utilizando os métodos implícito e explícito, o método com solvente explícito é mais acurado. No entanto, para cátions monovalentes, o modelo implícito é vantajoso por envolver menores custos computacionais. Este é um primeiro passo para modelar reações complexas envolvendo cátions metálicos em solução.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e aos colegas pelo apoio.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRANDENBURG, J. et al. B97-3c: A revised low-cost variant of B97-D density functional method. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 148, n. 6, p. 064104, 2018
- HANWELL, M D. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, vol. 4, n, 8, p. 17, 2012,
- HEERDT, G.; MORGON, N.H. Validação computacional de métodos compostos no estudo de propriedades moleculares. *Química Nova*, vol. 34, n. 5, p. 868-873, 2011.
- KEEP, K.P. Free Energies of Hydration for Metal Ions from Heats of Vaporization. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 123, n. 30, p 6536-6546, 2019.
- MARENICH, A.V. et al. solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n. 18, p. 6378-6396, 2009.
- NEESE, F. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.
- PEREIRA, A.M. et al. Reactive liquid-liquid test system ZnSO<sub>4</sub>/D2EHPA: Equilibrium, thermochemical, structural, and spectroscopic insights from experiments and density functional theory. *Hydrometallurgy*, vol. 206, n. June, 2021.
- PESSOA, K.F. et al. STM-98 Revisão de Alguns dos Principais Métodos Utilizados em Modelagem Molecular - Parte I: Mecânica Molecular. *Química Nova*, vol. 41, n. 1, p. 73-86, 2018.
- SCAL, M.L.W. et al. Study of separation of didymium from lanthanum using liquid-liquid extraction: Comparison between saponification of extractant and use of lactic acid. *Minerals Engineering*, vol. 148, p 106200, 2020.