

**ESTUDO TEÓRICO DA AGREGAÇÃO SUPRAMOLECULAR DE
COMPLEXOS METAL-D2EHPA: UMA ABORDAGEM TERMODINÂMICA
POR DFT E GFN2-xTB**

**THEORETICAL STUDY OF SUPRAMOLECULAR AGGREGATION OF
METAL-D2EHPA COMPLEXES: A THERMODYNAMIC APPROACH BY
DFT AND GFN2-xTB**

Ícaro Hilário Antunes Alves

Aluno de Graduação em Licenciatura Especial em Química, 7º período
Faculdades Souza Marques.

Período PIBITI: setembro de 2024 a agosto de 2025
ihilario@cetem.gov.br

Letícia Maia Prates

Orientadora, Química, D.Sc.
lmprates@cetem.gov.br

Lucas Andrade Silva

Coorientador, Engenheiro Químico, M.Sc.
lucas.asilva@coppe.ufrj.br

RESUMO

Este trabalho investiga, por meio de modelagem computacional, a agregação supramolecular de complexos metálicos com o extratante organofosforado D2EHPA em fase orgânica sob alto carregamento metálico. Utilizando métodos híbridos computacionais, foram otimizadas e avaliadas as geometrias e energias livres de Gibbs (ΔG) para os complexos oligoméricos MR_2 , M_2R_4 e M_3R_6 com íons bivalentes, nos quais M representa Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} e R representa o extratante D2EHPA. Os resultados revelam que a formação desses agregados é espontânea e termodinamicamente favorável, com destaque para os sistemas de Ni^{2+} e Co^{2+} , que apresentam os menores valores de ΔG . A tendência de estabilização com o aumento do grau de agregação confirma um mecanismo cooperativo de crescimento, correlacionando-se com fenômenos experimentais como aumento de viscosidade e formação de terceira fase. O estudo oferece fundamentos teóricos para otimizar processos industriais de recuperação e seletividade de metais.

Palavras-chave: Química computacional, química de coordenação, hidrometalurgia, extração por solvente, agregação supramolecular.

ABSTRACT

This study investigates, through computational modeling, the supramolecular aggregation of metal complexes with the organophosphorus extractant D2EHPA in the organic phase under high metal loading conditions. Using hybrid computational methods, the geometries and Gibbs free energies (ΔG) of the oligomeric complexes MR_2 , M_2R_4 , and M_3R_6 were optimized and evaluated, where M represents divalent metal ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} or Zn^{2+} and R represents the D2EHPA extractant. The results reveal that the formation of these aggregates is spontaneous and thermodynamically favorable, with particular emphasis on Ni^{2+} and Co^{2+} systems, which exhibit the most negative ΔG values. The increasing stabilization with higher degrees of aggregation confirms a cooperative growth mechanism, which correlates with experimental phenomena such as increased viscosity and third-phase formation. This study provides theoretical insights to support the optimization of industrial metal recovery and selectivity processes.

Keywords: Computational chemistry, coordination chemistry, hydrometallurgy, solvent extraction, supramolecular aggregation.

1. INTRODUÇÃO

A extração de metais por processos hidrometalúrgicos representa uma alternativa eficiente aos métodos pirometalúrgicos, oferecendo maior seletividade, menor consumo energético e melhor controle ambiental (HUAIWERI e XIN, 2011). Dentro desse contexto, a extração por solventes (SX) destaca-se como uma técnica amplamente utilizada, fundamentada na química de coordenação para promover a transferência seletiva de íons metálicos entre as fases aquosa e orgânica. Os extratantes atuam na esfera de coordenação, formando complexos estáveis que favorecem a solubilização dos metais na fase orgânica (WILSON et al., 2014).

O desempenho da SX depende da escolha adequada do extratante e das condições operacionais, sendo essencial compreender a química de complexação envolvida (MICHAUD, 2017). Extratantes organofosforados, como o ácido di(etil-hexil) fosfórico (D2EHPA, Figura 1), são amplamente empregados nesses sistemas (SOUZA e MANSUR, 2019). Durante a extração líquido-líquido, agentes como o D2EHPA, na forma desprotonada, formam complexos com os íons metálicos presentes na fase aquosa, transferindo-os para a fase orgânica. Quando a extração começa a atingir progressivamente o limite estequiométrico de 2 D2EHPA para 1 metal (balanço de carga), nota-se a mudança da estequiometria aparente da reação, o aumento da viscosidade da solução, e em último nível a formação de terceira fase. O estudo de Pereira et al. (2021) aponta que o aumento da razão molar metal:ligante pode levar à formação de agregados mais complexos e termodinamicamente estáveis, sugerindo um mecanismo de agregação governado por interações cooperativas entre os centros metálicos e os grupos fosfato.

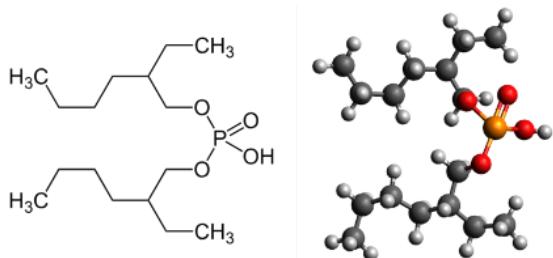


Figura 1: Fórmula estrutural bi- e tridimensional do D2EHPA protonado. Esquema de cores: Hidrogênio – branco, Oxigênio – vermelho, Carbono – cinza, Fósforo – laranja.

Os metais bivalentes (M^{2+}), como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , podem formar complexos do tipo $M(D2EHPA)_2$, representados neste trabalho como MR_2 , em que M corresponde ao cátion metálico e R ao radical desprotonado do extratante D2EHPA. Esses complexos podem se associar para formar estruturas oligoméricas, como M_2R_4 e M_3R_6 , cuja formação pode ser avaliada termodinamicamente por meio do cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG). Tais associações estruturais, muitas vezes de difícil caracterização experimental, podem ser investigadas por meio da modelagem molecular. Essa abordagem utiliza métodos baseados em química quântica e dinâmica molecular para prever o comportamento de sistemas atômicos e moleculares (HUANG, RUDORFF e LILIENFELD, 2023). Dentre os métodos quânticos, destaca-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que combina alta precisão no cálculo de energias totais, geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais e propriedades espectroscópicas, com um custo computacional balanceado. Assim, essas abordagens computacionais são essenciais para a análise da estabilidade e dos mecanismos de formação de complexos oligoméricos como M_2R_4 e M_3R_6 , contribuindo significativamente para a compreensão de seus comportamentos estruturais e termodinâmicos.

2. OBJETIVO

Investigar, por meio de métodos computacionais, os processos de especiação e agregação supramolecular de complexos metálicos do tipo M_iR_{2i} na fase orgânica com D2EHPA em condição de alto carregamento.

3. METODOLOGIA

A reação teórica de crescimento, considerada como uma reação de polimerização com formação de M_iR_{2i} , tendo o complexo MR_2 como monômero teórico, é representada na Equação 1,



sendo $i=1,2,3$. Nesse caso, MR_2 é a mínima estequiometria que representa os dados de máximo carregamento respeitando o balanço de cargas total. Com base nesse modelo, foram simuladas espécies com diferentes graus de agregação. Para os metais Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} , foi possível otimizar os complexos MR_2 , M_2R_4 e M_3R_6 , contendo de 111 a 333 átomos. Para Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , as análises limitaram-se a MR_2 e M_2R_4 devido ao alto custo computacional.

Neste trabalho, foram calculados os valores de ΔG para as reações de crescimento oligomérico desses complexos de metais bivalentes, utilizando cálculos quânticos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), a fim de avaliar a estabilidade relativa dessas espécies. Uma etapa prévia de varredura dos estados eletrônicos dos complexos foi realizada, levando em consideração os menores valores de energia eletrônica e possível contaminação de *spin*. Além disso, para obtenção do ΔG e avaliação da estabilidade dos agregados, as geometrias foram submetidas a um cálculo de frequências vibracionais a fim de obter a contribuição termoestatística $G_{(RRHO)}$, que considera correções vibracionais, rotacionais, térmicas e entrópicas baseadas nos modelos do rotor rígido e oscilador harmônico. A energia livre total do sistema foi então estimada pela Equação 2,

$$G = E_{solv} + G_{(RRHO)} + \Delta G_{corr}^\circ \quad (2)$$

sendo E_{solv} a energia eletrônica total do soluto na presença do solvente e o termo ΔG_{corr}° , de 1,89 kcal mol⁻¹, corresponde a uma correção adicional relacionada à conversão do estado padrão da fase gasosa (1 atm) para o estado padrão em solução (1 mol L⁻¹), uma vez que o objetivo é representar a fase líquida orgânica (NEESE et. al. 2020).

Para contornar as limitações computacionais dos métodos de estrutura eletrônica, foi adotada uma abordagem ONIOM para otimização de geometria, baseada nos trabalhos de Silva (2025) e Bursch et al. (2022), combinando o método quântico r²SCAN-3c (DFT) com o semiempírico GFN2-xTB, via softwares gratuitos ORCA 6.0.0 e xTB 6.7.1. Em adição, foi obtida a energia eletrônica dos complexos formados na fase orgânica com o modelo de solvente implícito (heptano).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os complexos metálicos MR_2 formados com o ligante D2EHPA em solvente heptano apresentam geometria tetraédrica para Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} . Este arranjo se mantém com o crescimento oligomérico, indicando estabilidade conformacional. Esta estabilidade também é observada para o Cu^{2+} , o qual mantém geometria quadrado planar de MR_2 para M_2R_4 . Já no sistema com Ni^{2+} há modificação estrutural, de quadrado planar no monômero para octaédrica no dímero. Análises por espectroscopia UV-Vis confirmaram os números de coordenação dos complexos de Co^{2+} e Ni^{2+} com D2EHPA na fase orgânica da extração (heptano), revelando simetrias tetraédrica e octaédrica, respectivamente (SANTANILLA, 2017).

A energia livre de Gibbs (ΔG), calculada para as reações de crescimento oligomérico desde MR_2 até M_3R_6 , mostra espontaneidade significativa para os diferentes metais avaliados, conforme pode ser visualizado na Tabela 1. O estudo de Pereira et al. (2021) demonstrou que a formação do dímero Zn_2R_4 é termoquimicamente mais favorável, devido à estabilidade conferida por anéis de oito membros.

Tabela 1: Energia livre de Gibbs (ΔG , kcal mol⁻¹) dos complexos oligoméricos M₂R₄ e M₃R₆.

Espécie/Metal	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
M ₂ R ₄	-25,31	-25,52	-54,74	-53,46	-16,21	-17,13
M ₃ R ₆	-35,54	-35,72	-	-	-	-26,67

Os resultados indicam que os complexos Ni₂R₄ e Co₂R₄, apresentam maior estabilidade termodinâmica dentre os sistemas avaliados, sugerindo mais elevada propensão desses íons à agregação supramolecular na fase orgânica sob alto carregamento de metal. Carson et al. (2018), ao investigarem o extratante CYANEX 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico), estruturalmente semelhante ao D2EHPA, observaram que a viscosidade da fase orgânica aumenta drasticamente quando o carregamento metálico ultrapassa 80%, sendo esse efeito mais pronunciado para os complexos de Co²⁺ em comparação aos de Zn²⁺. Esse comportamento pode ser atribuído à tendência de metais com coordenação tetraédrica formarem agregados sob saturação de ligantes, sendo a força motriz termodinâmica resultante tanto do alívio de tensões angulares nas geometrias de coordenação quanto do ganho entrópico associado à liberação de moléculas livres do extratante.

Os valores de ΔG mais negativos dos complexos M₃R₆ em relação aos dímeros M₂R₄, para Ca²⁺, Mg²⁺ e Zn²⁺, revelam que o crescimento oligomérico é energeticamente favorável e espontâneo. Como pode ser observado no Figura 2, os valores de ΔG tornam-se mais negativos à medida que aumenta o grau de agregação (menor valor de $\frac{1}{i}$), revelando uma tendência clara de estabilização termodinâmica para os complexos de Ca²⁺, Mg²⁺ e Zn²⁺. A linearidade das regressões evidencia a previsibilidade do processo de agregação, permitindo inferir a formação espontânea de estruturas supramoleculares maiores a partir de unidades monoméricas do tipo MR₂. Silva (2025) adotou abordagem semelhante na investigação de complexos até a estrutura Zn₆R₁₂. A partir do complexo Zn₃R₆, os resultados indicam a consolidação de um mecanismo generalizado de agregação, evidenciado pela diminuição progressiva do ΔG ao longo do processo de polimerização.

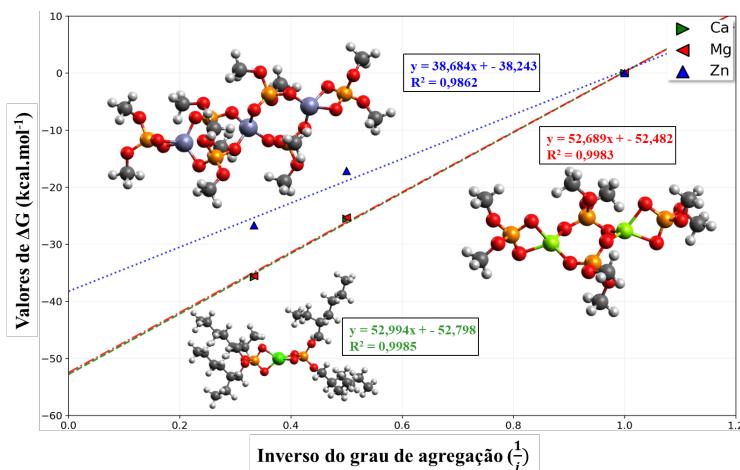


Figura 2: Tendência de estabilização com aumento da agregação. Modelos moleculares ilustram os complexos MR₂, M₂R₄ e M₃R₆ de Ca, Mg e Zn.

O aumento de viscosidade associado ao crescimento oligomérico impacta diretamente em propriedades macroscópicas observadas experimentalmente, como gelificação e variações na estequiometria aparente em sistemas SX com D2EHPA sob alta concentração metálica. Como proposto por Silva (2025), a adição controlada de co-solventes parcialmente polares, tributil fosfato (TBP) ou octanol, pode mitigar esses efeitos ao reduzir a polarização local e romper interações cooperativas entre os complexos, diminuindo a viscosidade e prevenindo emulsificações. Tal abordagem apresenta potencial relevante para otimizar a estabilidade e o desempenho de sistemas industriais de extração líquido-líquido.

5. CONCLUSÃO

Os resultados computacionais indicam que a agregação supramolecular de complexos metálicos do tipo M_iR_2i com D2EHPA é espontânea e termodinamicamente favorável, evidenciada pelos valores negativos de ΔG . A formação dos complexos M_2R_4 e M_3R_6 , especialmente com Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} , revela uma tendência à estabilização conformacional e crescimento oligomérico na fase orgânica sob alto carregamento metálico. As variações geométricas observadas, aliadas à correlação com fenômenos experimentais como aumento de viscosidade, reforçam a eficácia da modelagem molecular na previsão do comportamento de sistemas SX. Os dados obtidos oferecem subsídios teóricos relevantes para otimizar processos hidrometalúrgicos, destacando o uso de co-solventes como estratégia para controlar a agregação e melhorar o desempenho operacional.

6. AGRADECIMENTOS

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

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BURSCH, M. et al. Best-practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 61, e202205735, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202205735>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- CARSON, I. et al. The supramolecular and coordination chemistry of cobalt(II) extraction by phosphinic acids. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Weinheim, v. 2018, n. 13, p. 1511–1521, 9 abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201701473>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- HUANG, B.; RUDORFF, G.F.V.; LILIENFELD, O. Anatole von. The central role of density functional theory in the AI age. *Science*, Washington, DC, v. 381, n. 6654, p. 170–175, 13 jul. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.abn3445>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- MICHAUD, D. SX Solvent Extraction Process Principles Theory. *911 Metallurgist*. Disponível em: <https://www.911metallurgist.com/blog/solvent-extraction-sx/>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- NEESE, F. et al. The ORCA quantum chemistry program package. *Journal of Chemical Physics*, v. 152, art. L224108, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0004608>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- PEREIRA, A.M. et al. Reactive liquid-liquid test system $ZnSO_4$ /D2EHPA: equilibrium, thermochemical, structural, and spectroscopic insights from experiments and density functional theory. *Hydrometallurgy*, v. 206, p. 105760, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105760>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- SANTANILLA, A.J.M. Estudo dos complexos organometálicos formados na etapa de extração de níquel e cobalto, através do uso de extratantes ácidos. 2017. 170 f. Tese (Doutorado em Ciências – Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- SILVA, L.A. *Molecular Modeling of Solvent Extraction of the Reactive System Zn:D2EHPA*. 2025. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2025.
- SOUZA, M.F.A.; MANSUR, M.B. Competing solvent extraction of calcium and/or nickel with Cyanex 272 and/or D2EHPA. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 541–547, jan./mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170527>. Disponível em: www.abeq.org.br/bjche. Acesso em: 13 jul. 2025.
- WILSON, A.M. et al. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 123, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cs60275c>. Disponível em: www.rsc.org/csr. Acesso em: 13 jul. 2025.