

INVESTIGAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ARSÊNIO E ÁCIDOS
ORGANOFOSFÔNICOS EM MINERAIS DE ALUMÍNIO
ATRAVÉS DE UMA NOVA ABORDAGEM BASEADA NA
TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

Augusto Faria Oliveira

UFMG – ICEx/DQ. 696^a

T. 279^a

Augusto Faria Oliveira

INVESTIGAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ARSÊNIO E ÁCIDOS
ORGANOFOSFÔNICOS EM MINERAIS DE ALUMÍNIO ATRAVÉS
DE UMA NOVA ABORDAGEM BASEADA NA TEORIA DO
FUNCIONAL DE DENSIDADE

Tese apresentada ao Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS – QUÍMICA.



Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

2008

Oliveira, Augusto Faria.
O48i Investigação da adsorção de arsênio e ácidos organofosfônicos em
2008 minerais de alumínio através de uma nova abordagem baseada na
teoria do funcional de densidade / Augusto Faria Oliveira. 2008.
1 v. : il.

Orientador: Hélio Anderson Duarte

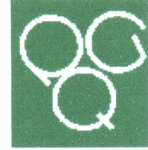
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais.
Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1 – Físico-química. 2 – Química teórica. 3 – Adsorção.
4 – Arsênio. 5 – DFT. 6 – DFTB I – Título II – Orientador

CDU 043



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



"Investigação da Adsorção de Arsênio e Ácidos Organofosfônicos em Minerais de Alumínio através de uma Nova Abordagem baseada na Teoria do Funcional de Densidade"

Augusto Faria Oliveira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte
UFMG

Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas
USP

Prof. Dr. Itamar Borges Junior
IME

Prof. Dr. José Domingos Fabris
UFMG

Prof. Dr. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Belo Horizonte, 22 de fevereiro de 2008.

À minha família.

Agradecimentos

Ao professor Hélio Duarte, pela paciente orientação e constante incentivo durante todo o processo de produção desta tese.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de doutorado.

Aos professores Gotthard Seifert e Thomas Heine, pela orientação durante o estágio realizado na Alemanha.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estágio sanduíche, através do PROBRAL, no período de 1 ano.

À Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), pelo suporte financeiro, através do núcleo de estudos colaborativos 287 (SFB 287), para o estudo da adsorção de ácidos fosfônicos em minerais de alumínio.

À Prof. Virgínia Ciminelli, da Escola de Engenharia da UFMG, por sua colaboração e cooperação.

Ao CNPq, através do Instituto do Milênio, Projeto Água – Uma visão mineral, pelo suporte financeiro e pela bolsa DTI, por um período de três meses.

À equipe da Secretaria de Pós-Graduação do Departamento de Química, pela presteza, paciência e agradável convívio.

À minha família, minha principal fonte de incentivo e apoio.

À Aga. *Dziękuję!*

Aos amigos e colegas Éder Xavier, Guilherme Lima, Heitor Avelino e Renata Diniz, João André e Renata Nunes, Jonas Leal, José Danilo Ayala, Luciana Guimarães, Luiz Cláudio *Bituca* Costa e Rodrigo Laval, pelo intenso convívio, pelas opiniões e pelas horas de descontração.

A todos os colegas do Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica (GPQIT), pelos momentos de produtiva discussão e agradável convívio.

Aos colegas e amigos do Grupo de Química Teórica da TU-Dresden, pela calorosa acolhida e pela prazerosa e produtiva cooperação.

Aos professores, colegas e funcionários do Departamento de Química da UFMG, pela colaboração direta ou indireta no desenvolvimento desta tese.

"The mathematical framework of quantum theory has passed countless successful tests and is now universally accepted as a consistent and accurate description of all atomic phenomena."

Erwin Schrödinger (1887-1961).

"The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved."

Paul Dirac (1902-1984).

"Eine neue Art von Denken ist notwendig, wenn die Menschheit weiterleben will."

Albert Einstein (1879-1955).

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia	6
2.1	Teoria do funcional de densidade	6
2.1.1	Os teoremas Hohenberg-Kohn	6
2.1.2	O método Kohn-Sham	9
2.2	Método <i>tight-binding</i> baseado na DFT	13
2.2.1	A DFT como base do método <i>tight-binding</i>	14
2.2.2	O método DFTB padrão, não-autoconsistente	17
2.2.3	Correção de carga autoconsistente: SCC-DFTB	20
2.2.4	Tabelas de Slater-Koster	24
2.3	Dinâmica molecular	26
2.3.1	Algoritmo de integração no tempo	28
2.3.2	Cálculo das propriedades físicas do sistema	30
2.3.3	Dinâmica molecular a temperatura constante – ensemble canônico	31
2.4	Considerações finais	32
3	Modelo estrutural da adsorção de As(III) em gibbsita baseado em cálculos DFT	34
3.1	Introdução	34
3.2	Abordagem computacional	36
3.3	Adsorção na interface sólido/líquido	36
3.4	Resultados e discussão	38
3.4.1	Mecanismo ácido-base de Arrhenius	40
3.4.2	Mecanismo de adsorção não-dissociativo	42
3.5	Considerações finais	46

4	Propriedades eletrônicas e estruturais da gibbsita e suas superfícies	48
4.1	Introdução	48
4.2	Abordagem computacional	50
4.3	Resultados e discussão	51
4.4	Considerações finais	55
5	Modelagem da adsorção de As(III) em gibbsita através de cálculos SCC-DFTB	57
5.1	Introdução	57
5.2	Abordagem computacional	58
5.3	Resultados e discussão	59
5.3.1	Modelos de <i>clusters</i> dos complexos de adsorção de As(III)	59
5.3.2	Modelos periódicos dos complexos de adsorção de As(III)	63
5.4	Considerações finais	66
6	Dinâmica molecular da interface gibbsita/água: uma abordagem mecânico-quântica	68
6.1	Introdução	68
6.2	Abordagem computacional	69
6.3	Resultados e discussão	70
6.3.1	Modelo de superfície	70
6.3.2	Estrutura eletrônica da superfície	72
6.3.3	Perfil de densidade local da água	73
6.4	Considerações finais	76
7	Estudo da adsorção dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico em superfícies de corundum por cálculos DFTB	78
7.1	Introdução	78
7.2	Abordagem computacional	80
7.3	Resultados e discussão	81
7.3.1	Modelos de superfície	81
7.3.2	Adsorção dos ácidos fosfônicos	84
7.4	Considerações finais	89
8	Considerações finais e perspectivas	91
A	Parâmetros utilizados nas tabelas de Slater-Koster	111

B	Trabalhos publicados	113
B.1	Artigos completos	113
B.2	Trabalhos apresentados em eventos científicos	113
C	Biografia	115

Lista de Figuras

1.1	Distribuição do As(III) e do As(V) em água, em função do pH.	2
2.1	Fluxograma genérico de um cálculo DFT pelo método Kohn-Sham.	11
2.2	Exemplo de tabela de Slater-Koster para o par atômico CC.	25
2.3	Exemplo de ajuste da energia total em função da distância interatômica para o par PP.	27
3.1	Esquema do processo de adsorção do H_3AsO_3 em gibbsita na interface sólido/líquido.	37
3.2	Ciclo termodinâmico do processo de adsorção do As(III).	37
3.3	Estrutura otimizada do <i>cluster</i> $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$.	39
3.4	Estruturas otimizadas dos complexos de adsorção do H_3AsO_3 no <i>cluster</i> $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ pelo mecanismo ácido-base de Arrhenius.	41
3.5	Estrutura otimizada do <i>cluster</i> $[\text{Al}_6(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$.	43
3.6	Estruturas otimizadas dos complexos de adsorção do H_3AsO_3 no <i>cluster</i> $[\text{Al}_6(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ pelo mecanismo não-dissociativo.	44
4.1	Estrutura da gibbsita e seus modelos de superfície.	49
4.2	Densidade de estados eletrônicos da α -alumina, calculados por DFT com o funcional PBE e com SCC-DFTB.	52
4.3	Densidade de estados da gibbsita e dos modelos de superfície de lamela, faixa e <i>cluster</i> .	53
5.1	Modelos de adsorção de As(III) no <i>cluster</i> $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ pelos mecanismos ácido-base de Arrhenius e não-dissociativo.	60
5.2	Modelos periódicos dos complexos de adsorção <i>bb-nd</i> , <i>bb-ab</i> e <i>bm-nd</i> do As(III) em gibbsita.	65

6.1	Modelo periódico da superfície da gibbsita, com grupos aquo e hidroxila terminais.	71
6.2	Densidades de estados eletrônicos (DOS) do modelo de superfície da gibbsita.	73
6.3	Perfil de densidade local para as moléculas da fase líquida, na interface gibbsita/água.	74
6.4	Disposição das moléculas de água segundo as regiões definidas pelo perfil de densidade local da fase líquida na interface gibbsita/água.	75
7.1	Estrutura dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico.	79
7.2	Ajuste das curvas de energia total em função das distâncias interatômicas para as tabelas de Slater-Koster dos pares AlC, Al, PC, PH, PO e PP.	82
7.3	Estrutura cristalográfica hexagonal do corundum (α -Al ₂ O ₃).	83
7.4	Esquema de adsorção de ácidos alquilfosfônicos na superfície α -Al ₂ O ₃ (0001) hidroxilada.	86
7.5	Sítios de adsorção do modelo de superfície α -Al ₂ O ₃ (0001) hidroxilada.	87

Lista de Tabelas

3.1	Energias de adsorção e distâncias de ligação calculadas para os complexos de adsorção de H_3AsO_3 em $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ pelo mecanismo ácido-base de Arrhenius.	40
3.2	Energias de adsorção e distâncias de ligação calculadas para os complexos de adsorção de H_3AsO_3 em $[\text{Al}_6(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ do mecanismo não-dissociativo.	45
4.1	Energias totais obtidas para a cela unitária da gibbsita com diferentes energias de corte da onda plana e diferentes conjuntos de pontos k para amostragem da zona de Brillouin irreduzível.	51
4.2	Parâmetros de cela e malhas de pontos k utilizadas para a gibbsita e seus modelos de superfície.	51
4.3	Distâncias interatômicas médias encontradas na gibbsita.	52
4.4	Distâncias interatômicas médias obtidas para os modelos de superfície da gibbsita.	54
4.5	Cargas atômicas de Mulliken calculadas com o método SCC-DFTB para a gibbsita e seus modelos de superfície.	55
5.1	Energia total em função do número de pontos k para o modelo periódico de superfície da gibbsita.	58
5.2	Energias relativas e distâncias interatômicas dos adsorvatos para os complexos de adsorção no modelo de <i>cluster</i> pelos mecanismos ácido-base de Arrhenius e não-dissociativo.	62
5.3	Parâmetros de cela e distâncias interatômicas calculados para o cristal de gibbsita.	63
5.4	Energias relativas e distâncias interatômicas dos adsorvatos para os complexos de adsorção no modelo periódico pelos mecanismos ácido-base de Arrhenius e não-dissociativo.	64

6.1	Distâncias interatômicas médias obtidas por SCC-DFTB/MD para os modelos de superfície da gibbsita.	72
7.1	Parâmetros de rede da cela unitária hexagonal do corundum.	81
7.2	Distâncias intercamadas calculadas para os modelos de superfície $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) terminados em Al e OH.	83
7.3	Relaxamento porcentual das distâncias intercamadas dos modelos de superfície em relação às distâncias do corundum.	85
7.4	Número de moléculas de ácido fosfônico adsorvidas por cela unitária do modelo de superfície do corundum e taxa de adsorção correspondente para diferentes modos de coordenação.	88
7.5	Energias de adsorção relativas dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)	88
7.6	Comprimentos de ligação obtidos para os complexos de adsorção dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001).	90
A.1	Raio de confinamento do potencial de contração, parâmetro de Hubbard atômico e energias dos orbitais de valência usadas das tabelas de Slater-Koster.	111
A.2	Raio de corte do potencial de repulsão e coeficientes do polinômio ajustado para as contribuições repulsivas.	112

Abreviaturas e símbolos

BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno.
CD-MUSIC	<i>charge-density multi-site complexation</i> .
CLOA	combinação linear de orbitais atômicos.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
DFT	teoria do funcional de densidade (do inglês <i>density functional theory</i>).
DFTB	<i>tight-binding</i> baseado no funcional de densidade (do inglês <i>density-functional based tight-binding</i>).
DMA	ácido dimetilarsínico (<i>dimethylarsinic acid</i>).
DOS	densidade de estados (<i>density of states</i>).
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> .
EXAFS	estrutura fina de absorção de raios-X estendida (do inglês <i>extended X-ray absorption fine structure</i>).
FTIR	espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared</i>).
GGA	aproximação do gradiente generalizado (do inglês <i>generalized gradient approximation</i>).
HK	Hohenberg-Kohn.
IBZ	zona de Brillouin irreduzível (<i>irreducible Brillouin zone</i>).
IEP	ponto isoelétrico (<i>isoelectric point</i>).
IETS	espectroscopia de tunelamento eletrônico inelástico (<i>inelastic electron tunneling spectroscopy</i>).

KS	Kohn-Sham.
LDA	aproximação da densidade local (do inglês <i>local density approximation</i>).
LDP	perfil de densidade local (<i>local density profile</i>).
MD	dinâmica molecular (do inglês <i>molecular dynamics</i>).
MMA	ácido monometilarsônico (<i>monomethylarsonic acid</i>).
MUSIC	<i>multi-site complexation</i> .
PBC	condições de contorno periódicas (<i>periodic boundary conditions</i>).
PCM	modelo contínuo polarizável (do inglês <i>polarizable continuum model</i>).
RMS	valor quadrático médio (<i>root mean square</i>).
SAM	monograma auto-estruturada (do inglês <i>self-assembled monolayer</i>).
SCC-DFTB	<i>tight-binding</i> baseado no funcional de densidade com correção de carga autoconsistente (<i>self-consistent charge DFTB</i>).
TB	<i>tight-binding</i> .
TMA₃O	óxido de trimetilarsina (<i>trimethylarsine oxide</i>).
UAHF	Hartree-Fock de átomos unidos (<i>united atoms Hartree-Fock</i>).
XANES	estrutura de alta resolução da borda de absorção de raios-X (do inglês <i>X-ray absorption near edge structure</i>).
XAS	espectroscopia de absorção de raios-X (do inglês <i>X-ray absorption spectroscopy</i>).
XPS	espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>).
ZPE	energia de ponto zero (do inglês <i>zero-point energy</i>).
Δq_α	carga atômica do átomo α , definida pela diferença entre a carga do átomo neutro e a carga de Mulliken.

Δt	passo temporal de uma simulação de dinâmica molecular.
$\delta\rho$	flutuação da densidade eletrônica ρ .
$\delta\rho_\alpha$	contribuição do átomo α para a flutuação da densidade eletrônica $\delta\rho$.
ε_{xc}	energia de troca-correlação eletrônica por unidade de volume de um gás homogêneo de elétrons a densidade eletrônica constante.
η	dureza química.
Γ	coordenada do espaço de fase.
μ	potencial químico.
ρ	densidade eletrônica.
ρ_0	densidade eletrônica de referência.
ρ_0^α	densidade eletrônica de referência do átomo α com carga nula.
τ	constante de tempo do termostato de Berendsen.
ϕ_ν	função de base atômica de índice ν .
Ψ	função de onda molecular.
ψ_i	função de onda do elétron i .
A_α	afinidade eletrônica do átomo α .
$C_{i\nu}$	coeficiente de expansão da função de base ϕ_ν do orbital KS ψ_i .
E	energia total do sistema.
E_{2a}	correção de segunda ordem da energia total.
E_{bnd}	soma das energias dos orbitais atômicos ocupados.
E_{rep}	energia de repulsão.
E_{xc}	funcional de energia de troca-correlação eletrônica.
\vec{F}_α	força atuante sobre o átomo α .

F_{HK}	funcional Hohenberg-Kohn.
\mathcal{H}	operador hamiltoniano molecular.
$H_{\mu\nu}$	elemento $\mu\nu$ da matriz hamiltoniana molecular.
\mathcal{H}^0	operador hamiltoniano de referência no esquema DFTB.
$H_{\mu\nu}^0$	elemento $\mu\nu$ da matriz hamiltoniana de referência.
$H_{\mu\nu}^1$	elemento $\mu\nu$ da matriz hamiltoniana de segunda ordem (esquema SCC-DFTB).
\mathcal{H}_{KS}	operador hamiltoniano do esquema Kohn-Sham.
I_α	potencial de ionização do átomo α .
J	funcional de energia de interação elétron-elétron coulombiana clássica.
M	número de elétrons.
m_α	massa do átomo α .
N	número de núcleos atômicos.
q_α	carga de Mulliken para o átomo α .
q_α^0	carga eletrônica do átomo α neutro.
\vec{R}	vetor de coordenadas espaciais nucleares.
$R_{\alpha\beta}$	distância entre os núcleos atômicos α e β .
\vec{r}	vetor de coordenadas espaciais eletrônicas.
$S_{\mu\nu}$	elemento $\mu\nu$ da matriz de superposição.
\mathcal{T}	operador de energia cinética.
T	funcional de energia cinética.
T_0	temperatura objetivada na simulação de dinâmica molecular.
T_s	funcional de energia cinética do sistema de elétrons não-interagentes.

t	tempo.
U_α	parâmetro de Hubbard para o átomo α (relacionado à dureza química de α).
V	volume.
V_α	contribuição do átomo α para o potencial efetivo Kohn-Sham.
\mathcal{V}_{ee}	operador de energia de repulsão elétron-elétron.
V_{ee}	funcional de energia de interação elétron-elétron.
\mathcal{V}_{ne}	operador de energia de atração núcleo-elétron.
\mathcal{V}_{nn}	operador de energia de repulsão núcleo-núcleo.
V_{pp}	pseudopotencial.
v_{ext}	potencial externo (em geral devido à atração elétron-núcleo).
v_{KS}	potencial efetivo Kohn-Sham.
v_{xc}	potencial de troca-correlação.
Z	número atômico.

Resumo

Arsênio é um elemento químico ubíquo. É encontrado na atmosfera, em águas superficiais e subterrâneas, solos e rochas, e também nos seres vivos. Sua mobilização no meio ambiente depende de vários fatores como clima, intemperismo e atividade biológica, por exemplo. Entretanto, fatores antropogênicos como mineração e queima de combustíveis fósseis também são responsáveis por uma importante parcela do impacto do arsênio sobre o meio ambiente. O As(III) apresenta maior mobilidade no meio ambiente que o As(V), o que se explica pela alta reversibilidade da adsorção do As(III) em minerais como óxidos e hidróxidos de alumínio. Contudo, resultados experimentais de EXAFS indicam que o As(III) é quimicamente adsorvido nesses minerais, o que parece ser conflitante com sua alta mobilidade, uma vez que complexos de adsorção química deveriam estar mais fortemente ligados. Nesta tese, cálculos teóricos foram utilizados na modelagem da adsorção do As(III) na interface gibbsita/água através de dois mecanismos diferentes. A gibbsita – $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ – é um hidróxido de alumínio com área superficial expressiva, disponível como um dos principais componentes do bauxito. Inicialmente, cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT) foram aplicados a modelos de *clusters* finitos, gerando evidência de que, ao contrário do As(V), o As(III) não se adsorve por meio de um mecanismo ácido-base, mas por um mecanismo não-dissociativo em que ligações O–H não precisam ser rompidas. O mecanismo não-dissociativo permite conciliar a alta remobilização do As(III) com as evidências experimentais da ocorrência de adsorção química na superfície da gibbsita. Apesar dos cálculos teóricos estarem em bom acordo com os dados de EXAFS, as energias de adsorção relativas dos vários sítios investigados levam a concluir que a energia de adsorção sofre forte influência das interações de longa distância e, por isso, modelos mais complexos precisam ser utilizados. A fim de contribuir para a descrição da adsorção do As(III), é apresentado um estudo detalhado da estrutura geométrica e eletrônica da gibbsita usando-se o método *tight-binding* baseado no funcional de densidade com correção de carga autoconsistente (SCC-DFTB). Esse estudo permitiu a observação dos estados eletrônicos intrínsecos e das modificações ocasionadas na estrutura eletrônica da superfície pela restrição do tamanho dos modelos. Cálculos DFT também foram realizados, mostrando que, além de envolver esforço computacional consideravelmente menor, o método SCC-DFTB fornece dados confiáveis, com pequenas discrepâncias em relação aos métodos DFT.

Em seguida, o estudo da adsorção do As(III) foi realizado por cálculos SCC-DFTB; foram usados modelos de *cluster* e modelos periódicos. Novas evidências foram obtidas em favor do mecanismo de adsorção não-dissociativo. Também foi demonstrada a influência dos efeitos de longa distância sobre as energias de adsorção e sobre a geometria dos adsorvatos, especialmente no processo não-dissociativo. Conseqüentemente, um novo modelo foi proposto para a superfície da gibbsita. Nesse modelo, além das interações de longa distância, o efeito do solvente foi acrescentado a partir da inserção de uma camada de moléculas de água sobre a superfície. A interface gibbsita/água foi, portanto, modelada explicitamente através da simulação por dinâmica molecular, usando-se o método SCC-DFTB, ou seja, por uma abordagem completamente quântica. Foi observado que a presença da água não altera significativamente a estrutura eletrônica da superfície, mas as moléculas de água interagem fortemente com os grupos aquo e hidroxila da gibbsita, por meio de ligações de hidrogênio. Portanto, há interações bastante específicas na interface sólido/líquido, que podem explicar a dificuldade em se conciliar definitivamente os resultados teóricos com os resultados experimentais obtidos para As(III) adsorvido em gibbsita. Finalmente, a aplicação do método SCC-DFTB foi estendida aos sistemas auto-estruturados. A adsorção de ácidos alquilfosfônicos em corundum (α -Al₂O₃) foi estudada por SCC-DFTB. O sítio de adsorção preferencial para diferentes números de coordenação foi estimado. Os cálculos realizados permitem concluir que o aumento do número de ligações entre a superfície e o adsorvato aumenta a regiosseletividade. Os resultados apresentados nesta tese mostram a influência de efeitos provenientes da estrutura periódica da gibbsita, bem como do solvente, na adsorção do As(III). Importantes aspectos da interface sólido/líquido, até então desprezados, foram discutidos e incorporados na modelagem. Enfim, a faixa de aplicações do método SCC-DFTB foi ampliada, permitindo-nos antever, a médio prazo, a aplicação desta metodologia a sistemas auto-estruturados, supramoleculares e nanorreativos.

Abstract

Arsenic is an ubiquitous element that is found in the atmosphere, surface and ground waters, soils and rocks, as well as in living beings. The mobilization of arsenic in the environment depends upon various factors such as climate, weathering, and biologic activity, for example. However, anthropogenic factors such as mining and burning of fossil fuels have added an important contribution to the impact of arsenic to the environment. It is well known that As(III) has higher mobility in the environment than As(V), which can be explained by the high reversibility of As(III) adsorption process on minerals such as aluminum oxides and hydroxides. Nevertheless, EXAFS experimental results revealed that As(III) chemically adsorbs on these minerals, which appears to be in conflict with its high mobility as it is expected for chemical adsorption complexes to be strongly attached. In this thesis, theoretical calculations have been used to model the adsorption of As(III) on gibbsite/water interface following two different mechanisms. Gibbsite – γ -Al(OH)₃ – is an aluminum hydroxide with expressive surface area, available as one of the main components of bauxite. Initially, density functional theory (DFT) calculations were applied to finite cluster models, resulting in evidence that, differently from As(V), As(III) does not adsorb following an acid-base mechanism. Instead, As(III) adsorbs according to a non-dissociative adsorption mechanism, in which O–H bonds do not break. The non-dissociative mechanism conciliates the high remobilization of As(III) and the experimental evidences of chemical adsorption on the gibbsite surface. Although theoretical calculations are in good agreement with EXAFS data, the relative adsorption energies of the investigated sites lead us to conclude that the adsorption energies are strongly affected by long-range interactions and, therefore, more complex models must be used. A detailed study on the geometric and electronic structure of gibbsite was carried out in order to contribute to a better understanding of the As(III) adsorption. In this study the self-consistent charge density-functional based tight-binding (SCC-DFTB) method was used. The intrinsic electronic states as well as the changes in the electronic structure caused by restricting the size of the models were observed. DFT calculations were also carried out and showed that, besides involving considerably less computational effort, the SCC-DFTB method gives reliable results, with minor discrepancies from DFT methods. Thereafter, the adsorption of As(III) was studied using SCC-DFTB calculations

with cluster and periodic models. New evidences were gathered in favor of the non-dissociative adsorption mechanism. Also, the influence of long-range effects upon the adsorption energies and the adsorbate geometries was demonstrated, especially in the case of the non-dissociative mechanism. Consequently, a new model was proposed for the gibbsite surface. Besides the long-range interactions, the solvent effect was also included by adding a layer of water molecules on the surface. Therefore, the gibbsite/water interface was explicitly modeled by molecular dynamics simulation using the SCC-DFTB method, i.e., following a totally quantum-mechanical approach. It was observed that the presence of water does not significantly affect the electronic structure of the surface, but the water molecules strongly interact with aquo and hydroxyl groups on gibbsite through hydrogen bonds. Thus, there are very specific interactions in the solid/liquid interface that may explain the difficulty to definitely conciliate the theoretical and experimental results obtained for the As(III) adsorbed on gibbsite. At last, the application of SCC-DFTB was extended to self-assembled systems. The adsorption of alkylphosphonic acids on corundum (α -Al₂O₃) was studied with SCC-DFTB. The favored adsorption site for different coordination numbers was estimated. The calculations allow to conclude that the increase of the number of bonds between the surface and the adsorbate also increase the regioselectivity. Hence, the applicability of the SCC-DFTB method was broadened, allowing to predict, in a middle term, the application of this method to self-assembled, supra-molecular and nano-reactor systems.

Capítulo 1

Introdução

Arsênio é um elemento ubíquo. É encontrado na atmosfera, em águas superficiais e subterrâneas, solos e rochas, e nos seres vivos. A mobilização do arsênio no meio ambiente depende de diversos fatores, como intemperismo, clima, emissões vulcânicas e atividade biológica. Fatores antropogênicos, como queima de combustíveis fósseis e uso de defensivos agrícolas a base de arsênio [1, 2], também são importantes. Contudo, estima-se que 60% do arsênio inserido na atmosfera provenha da mobilização natural [2].

Na crosta terrestre, o arsênio é o 20^o elemento mais abundante, ocorrendo em mais de 200 minerais: arsenatos, sulfetos e sais de enxofre, além de arsenetos, arsenitos, óxidos, silicatos e do próprio arsênio elementar [1]. O mineral de arsênio mais abundante é a arsenopirita (FeAsS), associada a depósitos de ouro, como no Quadrilátero Ferrífero, no estado de Minas Gerais. O intemperismo provoca a mobilização do arsênio das rochas, na forma de arsenatos e arsenitos, que normalmente são adsorvidos em grãos de argilominerais e óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio presentes no solo. A atividade biológica pode provocar a metilação do arsênio, originando compostos orgânicos de arsênio, como ácido monometilarsônico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA) e óxido de trimetilarsina (TMA₃O).

Em água, o arsênio ocorre como ácido arsênico e ácido arsenoso em suas formas ionizadas. As curvas de distribuição de espécies para As(III) e As(V) em água são mostradas na figura 1.1. Prevê-se por cálculos termodinâmicos que a proporção de As(V) para As(III) em águas naturais varie de 10¹⁵:1 até 10²⁶:1 [3]. Contudo, vários fatores (como cinética e atividade biológica) influenciam essa proporção, de modo que na água do mar, a pH 8,1, essa proporção varia de 0,1:1 a 10:1 [1]. Amostras colhidas em águas de antigas minas de ouro do Quadrilátero Ferrífero revelaram proporções de As(V) para

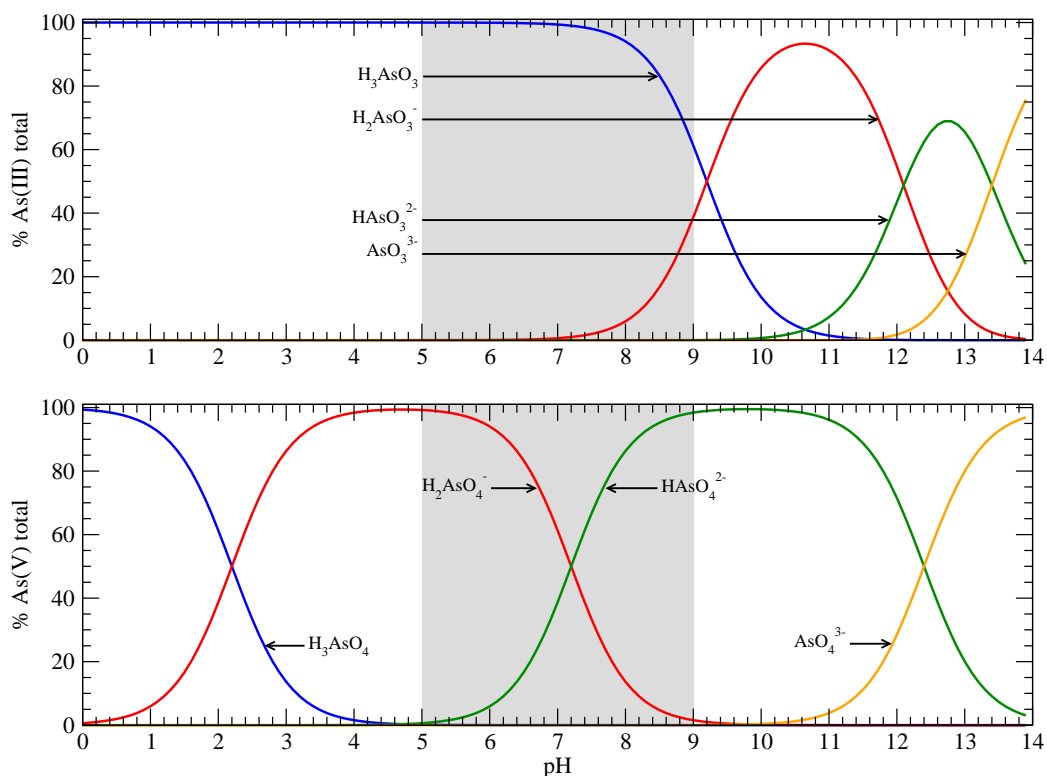


Figura 1.1: Distribuição do As(III) (acima) e do As(V) (abaixo) em água, em função do pH. A área sombreada denota a faixa de pH de corpos naturais de água. Foram usadas as constantes de equilíbrio dadas na referência [2].

As(III) próximas a 35:1 [4]. Assim como nos solos, compostos orgânicos de arsênio podem ocorrer devido à atividade biológica, mas é mais raro.

Na atmosfera, o arsênio ocorre na forma de arsenatos e arsenitos adsorvidos em material particulado e em concentrações normalmente inferiores a 30 ng m^{-3} [1]. Embora a absorção do arsênio por inalação chegue a 85%, a concentração é tão pequena que não representa motivo de preocupação.

O arsênio tem efeito cumulativo nos organismos vivos, especialmente nos tecidos ectodérmicos, como cabelo e unhas, que servem como indicadores da exposição crônica ao arsênio [1]. A intoxicação aguda provoca vômito, dores abdominais e esofágicas, além de diarreia e outros sintomas. A intoxicação crônica, por outro lado, provoca alterações da pele, como manchas claras ou escuras, queratoses e ulcerações; posteriormente, a exposição ao arsênio pode causar diversos tipos de câncer, como câncer de pele, pulmão, rim, bexiga etc. Todavia, não há consenso sobre doenças causadas por arsênio, nem é possível afirmar se um câncer foi induzido pela exposição ao arsênio ou por outros fatores [1, 5].

A ingestão de água contaminada é um importante mecanismo de conta-

minação humana. Assim, órgãos regulamentadores oficiais têm baixado sistematicamente os limites de arsênio aceitáveis na água destinada para consumo. Atualmente, a concentração máxima permitida pela *Environmental Protection Agency* (EPA), dos Estados Unidos, e pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [6, 7].

Vários casos de contaminação por arsênio são relatados na literatura [3, 1]. Estima-se que, somente em Bangladesh, cerca de 30-35 milhões de pessoas estejam expostas a concentrações de arsênio superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ [3]. No Brasil, a contaminação por arsênio foi estudada apenas para três regiões: Quadrilátero Ferrífero, onde o arsênio foi despejado nos sistemas de drenagem, solos e atmosfera, como resultado da mineração de ouro; Vale do Ribeira, onde o arsênio aparece em rejeitos de mineração e em solos e rochas ricos em arsênio; região amazônica, onde o arsênio está associado a minérios de manganês extraídos nos últimos 50 anos [4]. Esses estudos têm mostrado que a população não está, em geral, exposta a níveis elevados de arsênio, pois a concentração nas águas consumidas raramente excede $10 \mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, pontos de contaminação existem, com concentrações de arsênio em água atingindo $2980 \mu\text{g L}^{-1}$, com até $86 \mu\text{g L}^{-1}$ em As(III), uma das formas mais tóxicas do arsênio [4].

Os métodos de remoção de arsênio são divididos em processos que envolvem precipitação, adsorção, troca iônica, membranas seletivas, dentre outros [8]. Todavia, para a maioria desses, a remoção eficiente do As(III) é problemática, o que tem motivado a busca por novos métodos de remoção e imobilização do arsênio.

Vários estudos mostram que óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio são ótimos adsorventes para arsenitos e arsenatos em água [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, por exemplo]. Também há estudos mostrando que minerais de manganês são capazes de oxidar As(III) a As(V) de maneira efetiva, além de imobilizar o As(V) formado [18, 11]. No entanto, dados a respeito da estrutura dos complexos e do mecanismo de adsorção são escassos na literatura.

Uma técnica experimental bastante útil nesse tipo de estudo é a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X estendida (EXAFS) [19], que permite determinar precisamente a vizinhança do átomo principal do complexo de adsorção, seu número de coordenação e as distâncias interatômicas do adsorvato. A espectroscopia de EXAFS apresenta ainda a vantagem de ser aplicável a sistemas pouco cristalinos e a espécies adsorvidas a taxas

relativamente baixas.

Embora medidas espectroscópicas auxiliem na melhor compreensão do que ocorre quimicamente em escala atômica, a interpretação dos dados experimentais não é trivial nem direta. Assim, cálculos teóricos têm se tornado cada vez mais importantes na interpretação correta de resultados experimentais sofisticados. Nesse ponto, a teoria do funcional de densidade (**DFT**) é uma das ferramentas teóricas mais úteis, especialmente pela maneira eficiente com que é tratada a energia de correlação eletrônica, importante no estudo de complexos de coordenação com elementos químicos pesados.

Métodos **DFT** têm sido empregados no estudo da interação metal-ligante em organometálicos e compostos de coordenação, além de processos de adsorção em superfícies de metais e óxidos, com apreciável sucesso. No entanto, o uso de métodos teóricos ainda encontra dificuldades. Por exemplo, a inclusão do efeito do solvente é complexa e as interações de longa distância requerem o uso de modelos cada vez maiores, cujos tamanhos estão além dos limites da **DFT**. É preciso, no entanto, admitir que o entendimento dos processos envolvendo interfaces sólido/líquido só pode ser alcançado através de abordagens que possibilitem a inclusão desses aspectos físicos e químicos.

Uma alternativa aos métodos **DFT** é o método *tight-binding* baseado no funcional de densidade (**DFTB**), um método mais recentemente adotado, que pode ser entendido como uma aproximação da **DFT**. A idéia principal do método consiste em desprezar as integrais de mais de dois centros e substituir o operador hamiltoniano da **DFT** por uma matriz hamiltoniana parametrizada em função das distâncias interatômicas, reduzindo drasticamente o tempo de cálculo (capítulo 2).

Neste trabalho, métodos **DFT** e **DFTB** são utilizados na modelagem da adsorção do As(III) em gibbsita, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, a fim de se obter melhor compreensão desse fenômeno em nível molecular. No capítulo 3, são apresentadas evidências de que o As(III) se adsorve através de um mecanismo não-dissociativo, ao invés do mecanismo ácido-base, geralmente aceito pelos pesquisadores. Nessa etapa, modelos de *clusters* foram utilizados juntamente com cálculos da **DFT**.

Em seguida, no capítulo 4, são apresentados resultados de um estudo mais aprofundado a respeito da estrutura da gibbsita. Diferentes modelos, com diferentes níveis de complexidade, são comparados utilizando-se **DFT** e *tight-binding* baseado no funcional de densidade com correção de carga autoconsistente (**SCC-DFTB**). Essa parte do trabalho mostra as diferenças

entre modelos de *clusters* finitos e periódicos, em relação à estrutura cristalina da gibbsita, servindo como referência para a construção de outros modelos de superfície para a gibbsita. Esse trabalho também mostra que o método **SCC-DFTB** descreve satisfatoriamente a gibbsita, fornecendo resultados similares aos obtidos por meio de cálculos **DFT**.

O capítulo 5 traz resultados acerca da modelagem da adsorção de As(III) utilizando-se modelos de *clusters* finitos e modelos periódicos para superfície da gibbsita, calculados por **SCC-DFTB**.

Finalmente, no capítulo 6, é apresentada a simulação por dinâmica molecular (**MD**) de um modelo de superfície de gibbsita mais completo, em que o ambiente aquoso é incluído explicitamente e tratado quanticamente por meio do método **SCC-DFTB**.

Um trabalho paralelo sobre a modelagem por **SCC-DFTB** da adsorção de ácidos alquilfosfônicos na superfície do corundum (capítulo 7) foi realizado a convite do Prof. Gotthard Seifert, da Technische Universität Dresden, na Alemanha. Embora não esteja relacionado à adsorção de arsênio, esse trabalho surge como uma oportunidade única para o aprendizado dos procedimentos de construção das tabelas de Slater-Koster, cruciais nos métodos **DFTB**. Por outro lado, os pesquisadores alemães apoiaram-se em nossa experiência na modelagem de processos de adsorção em superfícies de minerais de alumínio para iniciar um estudo a respeito da formação de monocamadas auto-estruturadas de ácidos alquilfosfônicos em superfícies metálicas oxidadas.

Os resultados apresentados nesta tese são importantes referências no estudo da adsorção do As(III) em gibbsita, pois mostram a influência de efeitos provenientes da estrutura periódica do sólido, bem como do solvente. Um modelo para a descrição da interface gibbsita/água foi proposto e a realização da simulação **SCC-DFTB/MD** permitiu que a influência do solvente sobre a superfície da gibbsita fosse investigada em nível mecânico-quântico. Por fim, estendemos a aplicação da **DFTB** ao estudo de sistemas de monocamadas auto-estruturadas de ácidos alquilfosfônicos na superfície do corundum.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Teoria do funcional de densidade

A teoria do funcional de densidade (**DFT**) fundamenta-se nos dois teoremas publicados em 1964 por P. Hohenberg e W. Kohn [20]. Esses teoremas provam que a energia de um sistema de M elétrons, no estado fundamental, é completamente determinada pela densidade eletrônica ρ desse sistema, ou seja, há uma correspondência entre a densidade eletrônica de um sistema e sua energia. Portanto, o conhecimento da função de onda molecular Ψ não é necessário e o problema eletrônico é reduzido a apenas 3 variáveis, ao invés das $3M$ das quais depende a função de onda. Além disso, a densidade eletrônica é uma grandeza observável, portanto dotada de significado físico, ao contrário da função de onda, que é um artifício puramente abstrato.

Mas, embora os teoremas Hohenberg-Kohn (**HK**) tenham legitimado rigorosamente o uso da densidade eletrônica como variável básica no estudo de estruturas eletrônicas, o desenvolvimento de métodos práticos baseados na **DFT** só foi significativo a partir das equações publicadas por W. Kohn e L. J. Sham [21], conhecidas como equações Kohn-Sham (**KS**).

Nas seções 2.1.1 e 2.1.2 é apresentado um sumário dos teoremas **HK** e das equações **KS**, baseado nos textos de R. Parr e W. Yang [22] e de F. Nogueira, A. Castro e M. Marques [23].

2.1.1 Os teoremas Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema **HK** demonstra que a densidade eletrônica ρ determina o potencial externo v_{ext} , devido aos núcleos atômicos. A integração de ρ

determina o número de elétrons M :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M. \quad (2.1)$$

M e v_{ext} determinam o operador hamiltoniano molecular \mathcal{H} que, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer e sem os efeitos relativísticos, é escrito como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2}_{\mathcal{T}} + \underbrace{\sum_{i=1}^M v_{\text{ext}}(\vec{r}_i)}_{\mathcal{V}_{\text{ne}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_j^M \sum_{i \neq j}^M \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\mathcal{V}_{\text{ee}}} \\ & + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\beta}^N \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}}_{\mathcal{V}_{\text{nn}}}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

sendo

$$v_{\text{ext}}(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}. \quad (2.3)$$

Aqui, os somatórios em i e j referem-se a todos os M elétrons e os somatórios em α e β referem-se a todos os N núcleos atômicos; \vec{r} e \vec{R} denotam as coordenadas espaciais dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, e Z denota a carga elétrica nuclear. Os operadores \mathcal{T} , \mathcal{V}_{ne} , \mathcal{V}_{ee} e \mathcal{V}_{nn} referem-se à energia cinética, ao potencial de atração núcleo-elétron, ao potencial de repulsão elétron-elétron e ao potencial de repulsão núcleo-núcleo, respectivamente. Como \mathcal{V}_{nn} depende apenas de propriedades dos núcleos, pode ser omitido do hamiltoniano e adicionado posteriormente, de modo que \mathcal{H} passe a ser um hamiltoniano eletrônico:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}_{\text{ne}} + \mathcal{V}_{\text{ee}}. \quad (2.4)$$

Pelo primeiro teorema HK, o hamiltoniano \mathcal{H} determina a energia do sistema pela equação de Schrödinger,

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.5)$$

sendo que a densidade eletrônica ρ determina \mathcal{H} , e a energia do sistema (além de todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental) pode ser

escrita na forma de um funcional da densidade eletrônica:

$$E = E[\rho] \quad (2.6)$$

O segundo teorema **HK** fornece um princípio variacional para a obtenção da densidade eletrônica: a busca de ρ pela minimização da energia E .

Para uma densidade eletrônica otimizada, pequenas variações de ρ não causam alterações na energia total, desde que seja garantido que a integração em ρ resulte sempre no número de elétrons M (equação 2.1):

$$\delta \left\{ E - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \right\} = 0, \quad (2.7)$$

em que μ é o multiplicador lagrangiano correspondente, equivalente ao potencial químico. Chega-se, então, à equação de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.8)$$

que pode ser transformada para

$$\mu = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.9)$$

sendo F_{HK} o funcional **HK**, que contém os funcionais de energia cinética T e de interação elétron-elétron V_{ee} :

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho], \quad (2.10)$$

com

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho]. \quad (2.11)$$

A equação 2.9 é, na **DFT**, o análogo da equação de Schrödinger independente do tempo (equação 2.5), ou seja, a equação do potencial químico μ é a equação de trabalho básica da **DFT**. Note-se que F_{HK} (equação 2.11) é definido de modo independente do potencial externo v_{ext} , o que significa que F_{HK} é um funcional universal da densidade ρ . Se a forma exata do funcional F_{HK} for conhecida, a equação 2.9 será exata para a densidade eletrônica do estado fundamental.

2.1.2 O método Kohn-Sham

Embora os teoremas **HK** provassem que a energia eletrônica de um sistema pode ser completamente determinada apenas pela sua densidade eletrônica, segundo um princípio variacional, Hohenberg e Kohn não propuseram nenhum procedimento para a realização desse cálculo. Isso seria feito cerca de um ano depois, por Kohn e Sham [21], que publicaram as equações que tornaram o cálculo possível: as *equações KS*.

Kohn e Sham partiram da idéia de utilizar orbitais para calcular a energia cinética de maneira simples, mas razoavelmente precisa, deixando uma correção residual que pudesse ser resolvida separadamente. Assim, parte-se de um sistema de referência de M elétrons não-interagentes, com hamiltoniano

$$\mathcal{H}_s = - \sum_i^M \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^M v_s(\vec{r}_i) = \sum_i^M \mathcal{h}_s, \quad (2.12)$$

sendo

$$\mathcal{h}_s = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i), \quad (2.13)$$

no qual não há termos de repulsão elétron-elétron e para o qual a densidade eletrônica é exatamente a mesma do sistema de elétrons interagentes. A introdução dos orbitais ψ_i faz com que todas as densidades eletrônicas fisicamente aceitáveis para o sistema de elétrons não-interagentes possam ser escritas como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^M |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.14)$$

O funcional **HK** pode então ser escrito como

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2.15)$$

em que T_s representa o funcional de energia cinética do sistema de referência de M elétrons não-interagentes, dado por

$$T_s[\rho] = \sum_i^M \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i \right\rangle; \quad (2.16)$$

J representa o funcional de energia de interação coulombiana clássica

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'; \quad (2.17)$$

e as demais interações são agrupadas em E_{xc} , o funcional de troca-correlação eletrônica, que contém a diferença entre a energia cinética exata e T_s , além da parte não clássica de V_{ee} , ou seja,

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (2.18)$$

Combinando-se as equações 2.9, 2.15, 2.16 e 2.17, o potencial químico (equação 2.9) pode ser reescrito como

$$\mu = v_{KS}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.19)$$

introduzindo-se o potencial efetivo **KS**:

$$\begin{aligned} v_{KS}(\vec{r}) &= v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.20)$$

O potencial de troca-correlação v_{xc} , incluído no potencial **KS**, por sua vez, é definido como

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.21)$$

A equação 2.19, associada à restrição imposta pela equação 2.1, é exatamente a equação que seria obtida para um sistema de M elétrons não-interagentes, sob ação do potencial externo $v_s = v_{KS}$. Portanto, para um dado potencial v_{KS} , obtém-se um valor satisfatório de ρ para a equação 2.19 pela resolução das M equações monoelétrônicas

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.22)$$

e subsequente aplicação dos orbitais ψ_i obtidos na equação

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^M |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.23)$$

As equações 2.20, 2.21, 2.22 e 2.23 são as *equações Kohn-Sham*. Como v_{KS} depende de ρ através de v_{xc} , as equações **KS** têm que ser resolvidas iterativamente até que se obtenha autoconsistência, conforme mostrado na figura 2.1. Normalmente um modelo de densidade eletrônica ρ_0 é escolhido para dar início ao processo iterativo. A princípio, qualquer função positiva

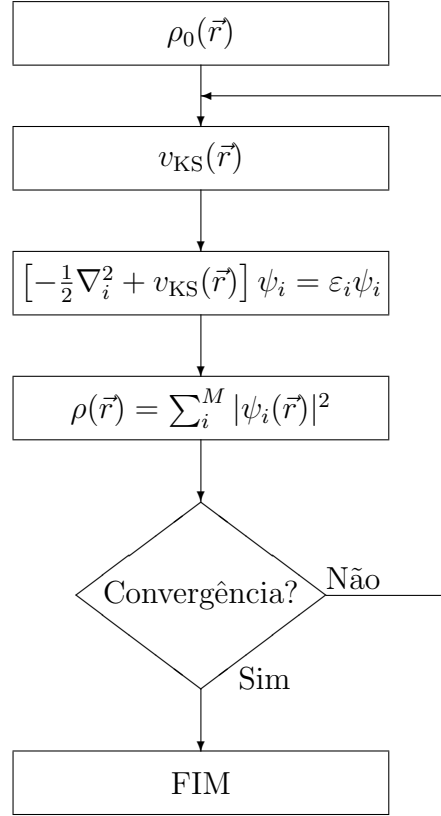


Figura 2.1: Fluxograma genérico de um cálculo DFT pelo método Kohn-Sham.

normalizada para o número de elétrons funcionaria, mas o uso de uma boa estimativa para ρ pode acelerar sobremaneira a convergência.

A parte mais complexa do esquema **KS** é o cálculo de v_{xc} (equação 2.21). Embora o primeiro teorema **HK** garanta a existência de um funcional exato da densidade eletrônica, a forma exata de E_{xc} não é conhecida. Existem, no entanto, várias aproximações descritas na literatura científica das três últimas décadas. Na prática, a aproximação usada para o funcional E_{xc} e a forma com que os orbitais **KS** são construídos caracterizam os diversos métodos da **DFT**. A primeira aproximação – e também a mais simples – proposta para E_{xc} é a aproximação da densidade local (**LDA**), em que o funcional da energia de troca-correlação é dado por

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] &= \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}; \\
 v_{xc}(\vec{r}) &= \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho(\vec{r})}, \quad (2.24)
 \end{aligned}$$

em que ε_{xc} é a energia de troca-correlação eletrônica por unidade de volume do gás homogêneo de elétrons a densidade constante ρ . A energia ε_{xc} é uma

simples função de ρ , que foi tabelada para várias densidades, por Ceperley e Alder [24], através de métodos Monte-Carlo. Há várias parametrizações diferentes para ε_{xc} , como VWN [25], PZ81 [26] e PW92 [27], por exemplo.

Outra aproximação para E_{xc} é a aproximação do gradiente generalizado (GGA), na qual o funcional de troca-correlação tem uma forma similar à da equação 2.24, mas com ε_{xc} em função não apenas de ρ , mas também de seu gradiente $\nabla\rho$, o que aumenta a exatidão dos cálculos. Alguns exemplos de funcionais GGA são PW91 [28, 29] e PBE [30, 31].

Uma vez que o potencial KS é obtido, a equação 2.22 pode ser resolvida. O objetivo é encontrar os p auto-estados de menor energia do hamiltoniano \mathcal{H}_{KS} (os termos entre colchetes na equação 2.22), com $p = M/2$, no caso de um cálculo sem polarização de spin. Para um átomo, ou qualquer outro caso em que as equações KS possam ser reduzidas a uma equação diferencial de uma dimensão, um método de integração eficiente é comumente usado. Em outros casos, quando se usa funções de base ou ondas planas, é necessário diagonalizar a matriz hamiltoniana, cujos elementos são

$$H_{KS,ij} = \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right| \psi_j \right\rangle, \quad (2.25)$$

o que é um problema de dimensão D^4 , sendo D a dimensão da matriz hamiltoniana. Normalmente, D é proporcional ao número de elétrons envolvidos no cálculo. Além disso, em alguns casos a matriz hamiltoniana pode ter um número de elementos da ordem de 10^6 , o que torna necessário o uso de técnicas iterativas, nas quais não é necessário escrever a matriz completa. De qualquer modo, a diagonalização da matriz hamiltoniana KS é quase sempre a parte mais demorada de um cálculo DFT.

Após a diagonalização da matriz hamiltoniana, a densidade eletrônica pode ser calculada pela equação 2.23. O ciclo autoconsistente é interrompido quando algum critério de convergência é satisfeito. Os dois critérios mais comuns são baseados nas diferenças das energias totais ou das densidades eletrônicas das iterações i e $i - 1$, ou seja, o ciclo é terminado quando $|E^{(i)} - E^{(i-1)}| < \Delta E$ ou $\int |\rho^{(i)} - \rho^{(i-1)}| d\vec{r} < \Delta\rho$, em que $E^{(i)}$ e $\rho^{(i)}$ são a energia total e a densidade eletrônica na iteração i , e ΔE e $\Delta\rho$ são critérios de tolerância definidos pelo usuário.

Ao fim do ciclo autoconsistente, várias propriedades podem ser calculadas, sendo a mais importante a energia total. No método KS a energia total é

dada por

$$\begin{aligned}
E[\rho] = & \sum_i^M \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right| \psi_i \right\rangle \\
& + E_{\text{xc}}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_{\beta}^N \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}.
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Há vários programas disponíveis para cálculos **DFT**, entre eles deMon [32] e ABINIT [33], utilizados neste trabalho. Apesar das diferenças entre os vários programas, todos trabalham com a resolução das equações **KS**.

2.2 Método *tight-binding* baseado na DFT

Ao trocar o uso da função de onda como variável central pela densidade eletrônica, a **DFT**, com o esquema **KS**, permitiu uma redução significativa do esforço computacional envolvido no cálculo quântico e abriu caminho para o estudo acurado de sistemas mais complexos que os permitidos pelos métodos *ab initio* convencionais (que usam a função de onda como variável fundamental).

Contudo, a **DFT** convencional encontra seus limites em sistemas com um máximo de 100-200 átomos, o que restringe a possibilidade de estudo de sistemas em fase condensada. Para esses casos, é desejável métodos que contenham aproximações capazes de reduzir ainda mais a demanda computacional, mas comprometendo minimamente a exatidão dos resultados. Um desses métodos é o *tight-binding* baseado no funcional de densidade (**DFTB**) [34, e referências citadas], utilizado extensivamente neste trabalho.

O método *tight-binding* (**TB**) aplicado ao estudo de estruturas eletrônicas e atômicas tem origem no artigo de J. Slater e G. Koster [35]. A idéia central do método consiste em descrever os auto-estados do hamiltoniano por meio de um conjunto de funções de base pseudo-atômico e substituir o operador hamiltoniano por uma matriz hamiltoniana parametrizada, cujos elementos dependam apenas da distância internuclear (o que exige que as integrais de mais de dois centros sejam desprezadas) e da simetria dos orbitais envolvidos.

Embora o método de Slater e Koster tenha sido desenvolvido para o cálculo de estruturas de bandas em sistemas periódicos, o **TB** foi mais tarde generalizado para um modelo atomístico. A transição para um modelo atomístico exige a observância de três requisitos principais, conforme discutido

no artigo de revisão de Goringe et al. [36].

O primeiro requisito é que exista uma dependência funcional contínua entre os elementos da matriz hamiltoniana e a distância interatômica. No caso de estrutura de bandas, basta conhecer os elementos da matriz para valores discretos de distância. A dependência funcional foi resolvida por Froyen e Harrison [37], que propuseram que os elementos da matriz hamiltoniana dependem da distância em $1/r^2$.

Em segundo, é necessário obter uma expressão para a energia total, e não apenas para a energia de bandas. Também em 1979, Chadi [38] propôs que a energia total fosse escrita em duas partes,

$$E = E_{\text{bnd}} + E_{\text{rep}}, \quad (2.27)$$

em que E_{bnd} representa o somatório das energias dos orbitais atômicos ocupados – obtidos pela diagonalização da matriz hamiltoniana parametrizada – e E_{rep} é a contribuição repulsiva, obtida pela soma de termos calculados para pares atômicos,

$$E_{\text{rep}} = \sum_{\alpha, \beta}^N U_{\alpha\beta}. \quad (2.28)$$

O último requisito é que as forças atômicas possam também ser calculadas a partir das energias, especialmente para que otimizações de geometria e simulações de dinâmica molecular (seção 2.3) sejam possíveis. Assumindo que uma forma diferenciável de $U_{\alpha\beta}$ (equação 2.28) seja escolhida, a dificuldade passa a ser a derivação do termo E_{bnd} , o que depende do método de parametrização escolhido para a matriz hamiltoniana.

O método **DFTB** reúne os três requisitos, como será mostrado, e evita totalmente a parametrização empírica; as matrizes hamiltoniana e de superposição são calculadas por meio de orbitais pseudo-atômicos de valência, derivados de um esquema **DFT**. Portanto, o esquema **DFTB** pode ser entendido como uma simplificação do método **KS**.

2.2.1 A DFT como base do método *tight-binding*

Segundo Foulkes e Haydock [39], a densidade eletrônica é escrita como uma densidade de referência ρ_0 acrescida de uma pequena flutuação $\delta\rho$,

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad (2.29)$$

e inserida na equação 2.26:

$$\begin{aligned}
E[\rho_0 + \delta\rho] &= \sum_i^{\text{ocup}} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{\text{xc}}[\rho_0] \right| \psi_i \right\rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho'_0(\rho_0 + \delta\rho)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int v_{\text{xc}}[\rho_0](\rho_0 + \delta\rho) d\vec{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta\rho'(\rho_0 + \delta\rho)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{\text{xc}}[\rho_0 + \delta\rho] + E_{\text{nn}}, \quad (2.30)
\end{aligned}$$

em que $\rho'_0 = \rho_0(\vec{r}')$ e $\delta\rho' = \delta\rho(\vec{r}')$. O segundo termo da equação 2.30 corrige a dupla contagem do termo de Coulomb, o terceiro termo corrige a nova contribuição de troca-correlação e o quarto termo surge da separação da energia coulombiana em uma parte relativa a ρ_0 e outra relativa a $\delta\rho$.

Em seguida, o termo $E_{\text{xc}}[\rho_0 + \delta\rho]$ é expandido em um série de Taylor, truncada após o segundo termo:

$$E_{\text{xc}}[\rho_0 + \delta\rho] = E_{\text{xc}}[\rho_0] + \int \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta\rho} \right|_{\rho_0} \delta\rho d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta\rho\delta\rho'} \right|_{\rho_0} \delta\rho\delta\rho' d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.31)$$

Substituindo-se a equação 2.31 em 2.30 e aplicando-se a definição $(\delta E_{\text{xc}}/\delta\rho)|_{\rho_0} = v_{\text{xc}}[\rho_0]$, obtém-se

$$\begin{aligned}
E &= \sum_i^{\text{ocup}} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{\text{xc}}[\rho_0] \right| \psi_i \right\rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho'_0\rho_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{\text{xc}}[\rho_0] - \int v_{\text{xc}}[\rho_0]\rho_0 d\vec{r} + E_{\text{nn}} \\
&\quad + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta\rho\delta\rho'} \right|_{\rho_0} \right) \delta\rho\delta\rho' d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.32)
\end{aligned}$$

que permite definir um hamiltoniano de referência \mathcal{H}^0 , dependente apenas de ρ_0 :

$$\mathcal{H}^0 = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{\text{xc}}[\rho_0]. \quad (2.33)$$

O somatório da equação 2.32 define a energia análoga a E_{bnd} na equação 2.27, e a parte repulsiva é composta pelos termos da segunda linha,

$$E_{\text{rep}}[\rho_0] = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho'_0\rho_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{\text{xc}}[\rho_0] - \int v_{\text{xc}}[\rho_0]\rho_0 d\vec{r} + E_{\text{nn}} \quad (2.34)$$

O último termo inclui as correções relativas às flutuações da densidade ele-

trônica, e pode ser definido como

$$E_{2^a}[\rho_0, \delta\rho] = \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \right) \delta\rho\delta\rho' d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.35)$$

Considerando as definições dos termos E_{bnd} , E_{rep} e E_{2^a} , a equação 2.32 pode ser reescrita na forma

$$E = \sum_i^{\text{ocup}} \langle \psi_i | \mathcal{H}^0 | \psi_i \rangle + E_{\text{rep}}[\rho_0] + E_{2^a}[\delta\rho, \rho_0], \quad (2.36)$$

que torna-se análoga à equação 2.27 quando a contribuição E_{2^a} é desprezada, como é o caso no método DFTB padrão (seção 2.2.2).

Escrevendo-se a densidade eletrônica de referência como uma superposição de densidades pseudo-atômicas centradas nos núcleos α ,

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^N \rho_0^{\alpha}(\vec{r}_{\alpha}), \quad \vec{r}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha}, \quad (2.37)$$

garante-se que E_{rep} não dependa de flutuações na densidade eletrônica, e as contribuições de Coulomb a longas distâncias tornam-se pequenas – portanto desprezíveis – devido à neutralidade de ρ_0^{α} . A contribuição E_{rep} pode então ser expandida em

$$E_{\text{rep}} = \sum_{\alpha}^N E_{\text{rep}}[\rho_0^{\alpha}] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \left(E_{\text{rep}}[\rho_0^{\alpha} + \rho_0^{\beta}] - E_{\text{rep}}[\rho_0^{\alpha}] - E_{\text{rep}}[\rho_0^{\beta}] \right) + (\text{interações de 3 e mais centros}). \quad (2.38)$$

A princípio, as contribuições de mais de dois centros são insignificantes e podem ser descartadas. A omissão dos termos com mais de dois centros também pode ser justificada por uma blindagem coulombiana, ou seja, uma vez que ρ_0^{α} representa a densidade eletrônica de um átomo neutro, os termos de três ou mais centros das interações elétron-elétron são cancelados pelas interações núcleo-núcleo.

Devido à blindagem dos termos de mais de dois centros, pode-se considerar que as contribuições de dois centros sejam de curta distância. No entanto, na forma como foi definida, a energia de repulsão não decai a zero para grandes distâncias interatômicas $R_{\alpha\beta}$, mas a uma constante, dada pelas

contribuições atômicas:

$$\lim_{R_{\alpha\beta} \rightarrow \infty} E_{\text{rep}}[\rho_0] = \sum_{\alpha}^N E_{\text{rep}}[\rho_0^{\alpha}]. \quad (2.39)$$

Assim, considera-se $\sum_{\alpha}^N E_{\text{rep}}[\rho_0^{\alpha}] = 0$ e E_{rep} torna-se dependente apenas de dois centros:

$$E_{\text{rep}}[\rho_0] \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N U[\rho_0^{\alpha}, \rho_0^{\beta}]. \quad (2.40)$$

Embora seja possível calcular E_{rep} para densidades ρ_0^{α} conhecidas, é conveniente ajustá-la a resultados de cálculos *ab initio*. Assim, E_{rep} é ajustada à diferença entre a energia obtida pela **DFT** e a contribuição E_{bnd} , em função da distância interatômica $R_{\alpha\beta}$ para uma estrutura de referência adequada (mais detalhes na seção 2.2.4),

$$E_{\text{rep}}[\rho_0] \equiv E_{\text{rep}}(R_{\alpha\beta}) = \{E_{\text{DFT}}(R_{\alpha\beta}) - E_{\text{bnd}}(R_{\alpha\beta})\}_{\text{estr. de referência}}. \quad (2.41)$$

Com base nessas considerações, o modelo **DFTB** pode ser formulado.

2.2.2 O método DFTB padrão, não-autoconsistente

No método **DFTB** padrão as contribuições de segunda ordem, E_{2a} , são descartadas e os termos dependentes de $\delta\rho$ são eliminados, levando a um esquema cuja solução não depende de nenhum esquema iterativo. Os orbitais **KS** são representados por uma combinação linear de orbitais atômicos (**CLOA**) centrados nos núcleos. Denotando-se as funções de base atômicas por ϕ_{ν} e os coeficientes de expansão por $C_{i\nu}$, os orbitais **KS** são escritos na forma:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\nu}^M C_{i\nu} \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}). \quad (2.42)$$

Utilizando-se o modelo de **CLOA**, obtém-se um problema secular na forma

$$\sum_{\nu}^M C_{i\nu} (H_{\mu\nu}^0 - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \forall \mu, i, \quad (2.43)$$

no qual os elementos $H_{\mu\nu}^0$ da matriz hamiltoniana, e $S_{\mu\nu}$ da matriz de superposição são definidos como

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_{\mu} | \mathcal{H}^0 | \phi_{\nu} \rangle; \quad S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle; \quad \forall \mu \in \alpha, \nu \in \beta. \quad (2.44)$$

O primeiro termo da equação 2.36 se transforma, através da equação 2.42, em

$$\sum_i^{\text{ocup}} \langle \psi_i | \mathcal{H}^0 | \psi_i \rangle = \sum_i^{\text{ocup}} \sum_{\mu, \nu}^M C_{i\mu} C_{i\nu} \langle \phi_\mu | \mathcal{T} + v_{\text{KS}}[\rho_0] | \phi_\nu \rangle \quad (2.45)$$

Para que o princípio da CLOA possa ser restrito apenas aos orbitais de valência, é preciso garantir a ortogonalidade dessas funções de base em relação às funções de base de caroço dos outros átomos¹. Sendo $|\phi\rangle$ uma função de base não-ortogonalizada e $|\phi_c^\beta\rangle$ as funções de base de caroço do átomo β , a função de base ortogonalizada correspondente a $|\phi\rangle$ será:

$$|\phi_\mu\rangle = |\phi_\mu\rangle - \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_c |\phi_c^\beta\rangle (\phi_c^\beta | \phi_\mu), \quad \mu \in \{\alpha\}. \quad (2.46)$$

Com esse procedimento de ortogonalização, a equação 2.45 se transforma em:

$$\sum_i^{\text{ocup}} \langle \psi_i | \mathcal{H}^0 | \psi_i \rangle = \sum_i^{\text{ocup}} \sum_{\mu, \nu}^M C_{i\mu} C_{i\nu} \left(\phi_\mu \left| \mathcal{T} + v_{\text{KS}}[\rho_0] - \sum_{\beta} \sum_c^M |\phi_c^\beta\rangle \varepsilon_c^\beta (\phi_c^\beta | \right. \right. \\ \left. \left. \phi_\nu \right), \quad \mu, \nu \notin \{\beta\}, \quad (2.47)$$

em que ε_c^β denota o autovalor do estado c no átomo β . O potencial efetivo v_{KS} , junto com a correção de caroço na equação 2.47, pode ser interpretado como um pseudopotencial (V_{pp}). Escrevendo v_{KS} como uma soma de potenciais V_α centrados nos átomos,

$$v_{\text{KS}}[\rho_0] = \sum_{\alpha}^N V_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha}) \text{ com } \vec{r}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha}, \quad (2.48)$$

e usando essa definição na equação 2.47, percebe-se que o potencial efetivo se torna um pseudopotencial para todos os átomos do sistema, exceto para os átomos aos quais pertencem ϕ_μ e ϕ_ν . Portanto, o pseudopotencial aparece nos termos de três centros e nos termos de dois centros em que os orbitais de valência pertencem ao mesmo átomo. As contribuições de pseudopotenciais são consideravelmente menores que as dos potenciais completos e são desprezadas. Assim, os elementos da matriz hamiltoniana são definidos como

$$H_{\mu\nu}^0 = \left(\phi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla_{\nu}^2 + V_{\alpha} + (1 - \delta_{\alpha\beta}) V_{\beta} \right. \right. \\ \left. \left. \phi_\nu \right), \quad \mu \in \{\alpha\}, \nu \in \{\beta\}, \quad (2.49)$$

¹O uso de orbitais atômicos como funções de base garante a ortogonalidade entre as funções de valência e de caroço do mesmo átomo.

com $\delta_{\alpha\beta}$ sendo o delta de Kronecker. No entanto, devido à natureza não linear de v_{xc} , o potencial efetivo não pode ser descrito por um somatório de potenciais de referência, ou seja, $V_\alpha(\vec{r}_\alpha) + (1 - \delta_{\alpha\beta})V_\beta(\vec{r}_\beta) \neq V_\alpha^0(\vec{r}_\alpha) + (1 - \delta_{\alpha\beta})V_\beta^0(\vec{r}_\beta)$. Assim, esse potencial é escrito como um funcional da superposição das densidades eletrônicas de referência:

$$V_\alpha(\vec{r}_\alpha) + (1 - \delta_{\alpha\beta})V_\beta(\vec{r}_\beta) = V[\rho_0^\alpha + (1 - \delta_{\alpha\beta})\rho_0^\beta] \quad (2.50)$$

Inserindo a equação 2.50 em 2.49, os elementos da matriz hamiltoniana se desdobram em

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \varepsilon_\mu^{\text{átomo livre}}, & \mu = \nu, \\ \langle \phi_\mu | \mathcal{T} + v_{\text{KS}}[\rho_0^\alpha + \rho_0^\beta] | \phi_\nu \rangle, & \mu \in \{\alpha\}, \nu \in \{\beta\}, \alpha \neq \beta, \\ 0, & \text{demais casos.} \end{cases} \quad (2.51)$$

Observa-se que os elementos $H_{\mu\nu}^0$ da matriz hamiltoniana dependem apenas dos átomos α e β , portanto, apenas os elementos matriciais de dois centros são tratados e explicitamente calculados, bem como os elementos de dois centros da matriz de superposição. De acordo com a equação 2.51, os autovalores do átomo livre formam a diagonal da matriz hamiltoniana, o que garante o limite correto para átomos isolados.

As funções de base ϕ_ν e as densidades atômicas de referência ρ_0^α são obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger para um átomo isolado, usando-se um método **DFT** autoconsistente similar ao mostrado na figura 2.1:

$$\left[\mathcal{T} + v_{\text{KS}}[\rho_0^\alpha] + \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \phi_\nu(\vec{r}) = \varepsilon_\nu \phi_\nu(\vec{r}), \quad (2.52)$$

em que o potencial de contração $(r/r_0)^2$ deixa as funções de onda menos difusas, levando a conjuntos de funções de base melhores para estudo tanto de fase condensada quanto de moléculas isoladas. O valor do parâmetro r_0 é escolhido entre $1.85r_{\text{cov}}$ e $2r_{\text{cov}}$, em que r_{cov} é o raio covalente do átomo [34].

Com as funções de base ϕ_ν e as densidades atômicas de referência ρ_0^α , os elementos das matrizes hamiltoniana e de superposição podem ser determinados e tabelados em função da distância entre os pares atômicos. Desse modo, não é necessário calcular integrais durante uma otimização de geometria ou dinâmica molecular.

Uma expressão analítica para as forças interatômicas é obtida pela deri-

vação da energia total em relação às coordenadas atômicas,

$$\vec{F}_\alpha = - \sum_i^{\text{ocup}} \sum_{\mu,\nu}^M C_{i\mu} C_{i\nu} \left[\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \vec{R}_\alpha} - \varepsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right] - \frac{\partial E_{\text{rep}}}{\partial \vec{R}_\alpha}. \quad (2.53)$$

2.2.3 Correção de carga autoconsistente: SCC-DFTB

O esquema **DFTB** descrito é adequado quando a densidade eletrônica de uma estrutura poliatômica pode ser bem representada por um somatório de densidades atômicas. No entanto, as incertezas do método **DFTB** padrão aumentam quando as ligações químicas no sistema são controladas por um balanço de cargas mais delicado entre os átomos, especialmente no caso de moléculas heteronucleares e semicondutores polares. Para melhorar o cálculo e a transferibilidade no caso de sistemas em que interações coulombianas de longo alcance estão presentes, o método **DFTB** foi aprimorado, dando origem ao esquema *tight-binding* baseado no funcional de densidade com correção de carga autoconsistente (**SCC-DFTB**) [40]. Nesse esquema, a densidade eletrônica é corrigida através da inclusão das contribuições de segunda ordem (equação 2.35), que são desprezadas no esquema **DFTB** padrão.

Para que as flutuações da densidade eletrônica sejam incluídas de maneira simples e eficiente, segundo uma abordagem **TB**, $\delta\rho$ é escrita como uma superposição de contribuições atômicas $\delta\rho_\alpha$, com rápido decaimento ao longo da distância do centro atômico correspondente,

$$\delta\rho = \sum_\alpha^N \delta\rho_\alpha, \quad (2.54)$$

em que as contribuições atômicas podem ser simplificadas por uma aproximação de monopolo,

$$\delta\rho_\alpha \approx \Delta q_\alpha F_{00}^\alpha Y_{00}. \quad (2.55)$$

Aqui, Δq_α é a diferença entre a carga atômica de Mulliken q_α [41] e a carga do átomo neutro q_α^0 ($\Delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^0$); F_{00} denota a dependência radial normalizada da flutuação de densidade eletrônica no átomo α , que é aproximada para simetria esférica pela função angular Y_{00} . Ou seja, os efeitos de transferência de carga são tratados, mas as mudanças no formato da densidade eletrônica com relação à densidade de referência são ignoradas. A equação

2.35 torna-se

$$E_{2^a} \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \underbrace{\iint \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho \delta \rho'} \Big|_{\rho_0} \right)}_{\gamma_{\alpha\beta}} F_{00}^\alpha F_{00}^\beta Y_{00}^2 d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.56)$$

em que a notação $\gamma_{\alpha\beta}$ é introduzida por mera conveniência.

Considerando o caso em que a separação interatômica é muito grande ($|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta| = |\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$) tem-se pela **GGA** na **DFT** que o termo de troca-correlação tende a zero, e a integral $\gamma_{\alpha\beta}$ descreve a interação entre duas densidades eletrônicas esféricas normalizadas, reduzindo-se basicamente a $1/|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$, assim,

$$E_{2^a} \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \frac{\Delta q_\alpha \Delta q_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (2.57)$$

No caso oposto, em que a distância interatômica tende a zero ($|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta| = |\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow 0$), a integral descreve a interação elétron-elétron no átomo α , e pode ser relacionada à dureza química [42], ou parâmetro de Hubbard U_α : $\gamma_{\alpha\alpha} \approx I_\alpha - A_\alpha \approx 2\eta_\alpha \approx U_\alpha$, em que I_α corresponde ao potencial de ionização e A_α à afinidade química do átomo α . Com a aproximação do monopolo, U_α pode ser calculado pela **DFT** como a segunda derivada da energia total do átomo α em relação à carga atômica,

$$E_{2^a} \approx \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_\alpha[\rho_0]}{\partial q_\alpha^2} \Delta q_\alpha^2 = \frac{1}{2} U_\alpha \Delta q_\alpha^2 \rightarrow \frac{\partial \varepsilon_{\text{HOMO}}}{\partial n_{\text{HOMO}}}. \quad (2.58)$$

A dureza química η descreve a mudança de energia sofrida por um sistema quando elétrons são adicionados ou removidos.

A fim de obter uma expressão bem definida e útil para sistemas em todas as escalas, além de consistente com as aproximações anteriores, uma expressão analítica foi desenvolvida [40] aproximando-se as flutuações da densidade eletrônica como densidades eletrônicas esféricas. Em concordância com os orbitais de Slater², usados na resolução das equações **KS** [43], assume-se um decaimento exponencial da densidade eletrônica esférica normalizada:

$$\rho_\alpha(\vec{r}) = \frac{\tau_\alpha^3}{8\pi} e^{-\tau_\alpha |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|}. \quad (2.59)$$

Omitindo-se as contribuições de segunda ordem de E_{xc} na equação 2.56,

²Orbitais gaussianos também podem ser usados.

obtém-se:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{\tau_\alpha^3}{8\pi} e^{-\tau_\alpha|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \frac{\tau_\beta^3}{8\pi} e^{-\tau_\beta|\vec{r}' - \vec{R}_\beta|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.60)$$

Integrando em \vec{r}' :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} - \left(\frac{\tau_\alpha}{2} + \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) e^{-\tau_\alpha|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right] \frac{\tau_\beta^3}{8\pi} e^{-\tau_\beta|\vec{r} - \vec{R}_\beta|} d\vec{r}. \quad (2.61)$$

Estabelecendo-se $R = |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ obtém-se, após algumas mudanças de coordenadas,

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{R} - s(\tau_\alpha, \tau_\beta, R), \quad (2.62)$$

em que s é uma função de curta distância com decaimento exponencial, tal que

$$\lim_{R \rightarrow 0} s(\tau_\alpha, \tau_\beta, R) = \frac{5}{16} \tau_\alpha + \frac{1}{R}. \quad (2.63)$$

Tendo assumido que para $R = 0$ a contribuição de segunda ordem pode ser aproximada pelo parâmetro de Hubbard (equação 2.58), obtém-se os expoentes da equação 2.63:

$$\tau_\alpha = \frac{16}{5} U_\alpha. \quad (2.64)$$

Esse resultado pode ser interpretado notando-se que elementos mais duros tendem a possuir funções de onda localizadas. A dureza química de um átomo sem polarização de spin é calculada pela derivada da energia do orbital molecular mais energético em relação a seu número de ocupação – equação 2.58 – através de um método *ab initio* totalmente autoconsistente e, assim, inclui-se a influência da contribuição de segunda ordem da energia de troca-correlação em $\gamma_{\alpha\beta}$ para pequenas distâncias, onde ela é importante. O fato de que a energia de troca-correlação é nula para grandes distâncias interatômicas, segundo a **GGA**, é levado em conta. No caso de sistemas periódicos, a parte de longa distância pode ser calculada usando a soma de Ewald padrão, enquanto a parte de curta distância s decai exponencialmente e pode ser somada sobre um pequeno número de células unitárias³. Portanto, a equação 2.62 é uma expressão bem definida para sistemas estendidos e periódicos.

³*Cela unitária* é a tradução para o termo *unit cell* utilizada pela Sociedade Brasileira de Cristalografia. O termo *célula unitária* também é utilizado.

Finalmente, a energia total no esquema **SCC-DFTB** é escrita como

$$E^{\text{SCC}} = \sum_i^{\text{ocup}} \langle \psi_i | \mathcal{H}^0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} + E_{\text{rep}}, \quad (2.65)$$

com $\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}(U_{\alpha}, U_{\beta}, |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|)$. Aqui, a contribuição devida ao hamiltoniano \mathcal{H}^0 é exatamente a mesma do método **DFTB** padrão.

De modo análogo ao método não-autoconsistente, as funções de onda ψ_i são expandidas em uma combinação linear de orbitais atômicos (equação 2.42) e obtém-se, da expressão 2.65:

$$E^{\text{SCC}} = \sum_i^{\text{ocup}} \sum_{\mu}^M C_{i\mu} C_{i\nu} H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} + E_{\text{rep}}, \quad (2.66)$$

As flutuações de carga são calculadas pela análise populacional de Mulliken [41],

$$q_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{ocup}} n_i \sum_{\mu \in \alpha}^N \sum_{\nu}^M (C_{i\mu} C_{i\nu} S_{\mu\nu} + C_{i\nu} C_{i\mu} S_{\nu\mu}), \quad (2.67)$$

e obtém-se equações seculares similares às da expressão 2.43, mas com os elementos da matriz hamiltoniana modificados:

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \mathcal{H}^0 | \phi_{\nu} \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\xi}^M (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_{\xi} = H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1, \quad \forall \mu \in \alpha, \nu \in \beta. \quad (2.68)$$

Os elementos $H_{\mu\nu}^0$ da matriz hamiltoniana e $S_{\mu\nu}$ da matriz de superposição são idênticos aos das matrizes correspondentes no método **DFTB** padrão (equações 2.44 e 2.45). Como as cargas atômicas dependem das funções de onda monoatômicas ψ_i , um procedimento autoconsistente é necessário. Uma vez que os elementos $S_{\mu\nu}$ da matriz de superposição se estendem até a alguns vizinhos mais próximos, interações multipartícula são introduzidas. A correção de segunda ordem devido a flutuações de carga é agora representada pelas contribuições dos elementos $H_{\mu\nu}^1$, dependentes da carga de Mulliken, para os elementos de matriz $H_{\mu\nu}$.

Assim como no método **DFTB** padrão, o potencial repulsivo é determinado segundo a expressão 2.41, usando-se um sistema de referência adequado.

Como a correção de carga autoconsistente permite que efeitos de transferência de carga sejam explicitamente tratados, a transferibilidade de E_{rep} torna-se bem melhor, se comparada ao método não-autoconsistente.

Uma expressão analítica simples para o cálculo das forças interatômicas pode ser obtida tomando-se a derivada da energia final (equação 2.66) em relação às coordenadas nucleares:

$$\begin{aligned} \vec{F}_\alpha = & - \sum_i^{\text{ocup}} \sum_{\mu,\nu}^M C_{i\mu} C_{i\nu} \left[\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \vec{R}_\alpha} - \left(\varepsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \vec{R}_\alpha} \right] \\ & - \Delta q_\alpha \sum_\xi^N \frac{\partial \gamma_{\alpha\xi}}{\partial \vec{R}_\alpha} \Delta q_\xi - \frac{\partial E_{\text{rep}}}{\partial \vec{R}_\alpha}. \end{aligned} \quad (2.69)$$

O método **DFTB** tem sido utilizado com sucesso em ampla variedade de aplicações, que vão de sistemas moleculares [44, 45] a sistemas em fase sólida [46, 47]. De fato, um simpósio dedicado ao método **DFTB** foi realizado durante o 232^o Encontro Nacional da *American Chemical Society*, realizado de 10 a 14 de setembro de 2006. Uma seção especial contendo contribuições oriundas desse simpósio foi publicada no número 26 do *Journal of Physical Chemistry A* de 2007 [48], apresentando o atual estado de desenvolvimento do **DFTB** em relação a aspectos teóricos, implementação e utilização.

2.2.4 Tabelas de Slater-Koster

As tabelas de Slater-Koster – ou *arquivos SLAKO* – contêm os parâmetros utilizados em um cálculo **DFTB**. Esses parâmetros são determinados para cada par atômico. Assim, para o cálculo de uma molécula composta de carbono e oxigênio (CO₂, p. ex.), são necessárias quatro tabelas de Slater-Koster, relativas às interações C-C, C-O, O-C e O-O.

A estrutura geral das tabelas de Slater-Koster pode ser explicada tomando-se como exemplo a figura 2.2, que mostra uma tabela de Slater-Koster para o par CC.

A primeira linha da tabela de Slater-Koster contém o intervalo entre duas distâncias interatômicas consecutivas e o número de distâncias para as quais os elementos de matriz foram tabelados. Como fica implícito que a primeira distância a ser contada é zero, elas são contadas a partir da terceira linha, no caso de tabelas homonucleares, e a partir da segunda, no caso de tabelas heteronucleares. Portanto, no caso da figura 2.2 apenas 399 linhas terão, de fato, elementos das matrizes hamiltoniana e de superposição (400 – 1).

A segunda linha existe apenas nas tabelas homonucleares e contém um total de 10 valores, que correspondem aos autovalores dos orbitais de valência

Uma vez que a parte eletrônica de uma tabela de Slater-Koster é gerada, deve-se fazer o ajuste das contribuições repulsivas. Para isso, escolhe-se uma estrutura de referência e calculam-se duas curvas de energia total em função da distância de ligação. A primeira curva é calculada com um método **DFT** e serve como referência; a segunda é calculada com a tabela de Slater-Koster sem a parte repulsiva. Por exemplo, se a molécula $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ for escolhida como referência para parte repulsiva da tabela de interação CC, deve-se calcular a curva de energia total para várias distâncias C-C, mas mantendo-se fixa a geometria dos grupos metila. Geradas as curvas de energia, toma-se a diferença entre elas e ajusta-se um polinômio, cujos coeficientes são inseridos na terceira linha da tabela de Slater-Koster. Assim, a equação 2.41 pode ser reescrita na forma polinomial

$$P(R_{\alpha\beta}) = \sum_{i=2}^m C_{i-2} (R_{\max} - R_{\alpha\beta})^i, \quad P(R_{\alpha\beta}) = 0, \quad \forall R_{\alpha\beta} < R_{\max}, \quad (2.70)$$

em que m é o número de termos da expansão do polinômio, C_{i-2} são os coeficientes a serem inseridos na tabela de Slater-Koster, $R_{\alpha\beta}$ é a distância entre os átomos α e β , e R_{\max} é o raio de corte do polinômio, ou seja, a distância máxima entre α e β para a qual o polinômio não é nulo. A figura 2.3 mostra um exemplo de ajuste de curvas obtidos para o par PP.

É importante ressaltar que a parte eletrônica das tabelas de Slater-Koster é gerada especificamente para o par atômico usando um método **DFT**. Assim, a qualidade dos parâmetros eletrônicos depende apenas da qualidade do funcional **DFT** usado na parametrização, e não de um sistema químico de referência. A parte das tabelas de Slater-Koster que podem sofrer influência de sistemas químicos de referência é unicamente o ajuste das contribuições repulsivas, de modo que a transferibilidade dos métodos **DFTB** é bastante elevada.

2.3 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular (**MD**) é um método de simulação no qual a evolução de um sistema ao longo do tempo é acompanhada pela integração das

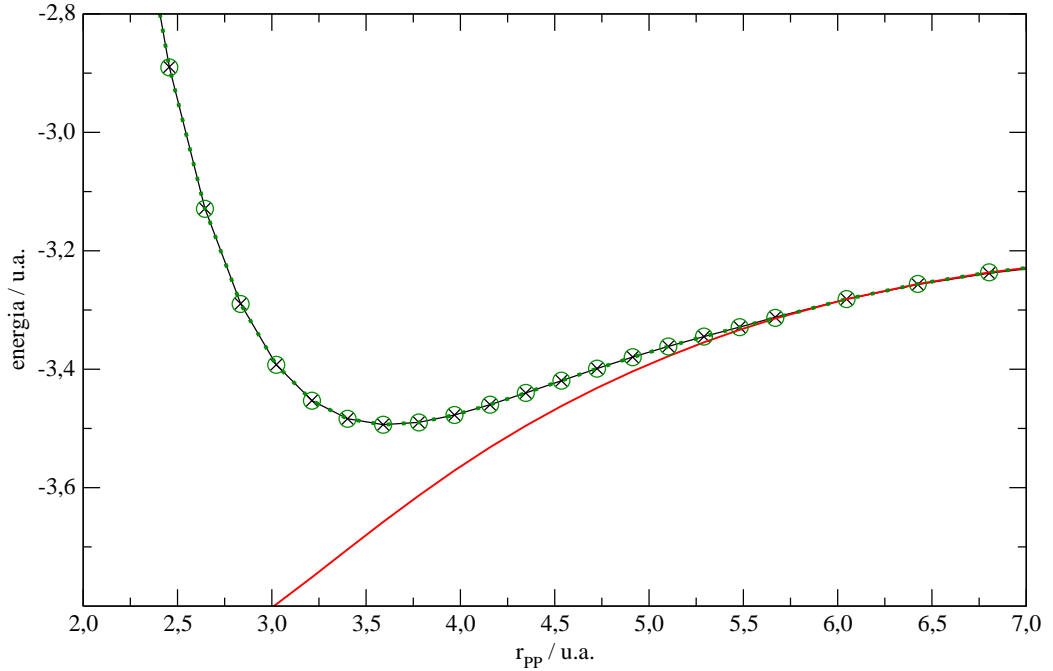


Figura 2.3: Exemplo de ajuste da energia total em função da distância interatômica para o par PP. Energia total de referência ($\times-\times$), energia eletrônica DFTB (—) e energia DFTB ajustada ($\circ\cdot\circ$). O dímero P_2 foi usado como estrutura de referência.

equações de Newton da física clássica, em especial a lei

$$\vec{F}_\alpha = m_\alpha \vec{a}_\alpha, \quad (2.71)$$

para cada núcleo α do sistema de N átomos. Nessa equação, m_α é a massa atômica, $\vec{a}_\alpha = d^2\vec{R}_\alpha/dt^2$ sua aceleração e \vec{F}_α o conjunto de forças agindo sobre o átomo. Portanto, a MD é uma técnica determinística em que, dado um conjunto posições e velocidades iniciais, a evolução subsequente no tempo é, a princípio⁴, completamente determinada.

O uso de equações clássicas é uma excelente aproximação para um grande número de materiais. Efeitos quânticos são significativos apenas quando se considera o movimento de átomos ou moléculas leves (He, H_2 , D_2 etc.), ou vibrações com uma frequência ν tal que $h\nu > k_B T$ [49].

Uma simulação de MD tem grande semelhança com um experimento real. Começa-se por escolher um sistema modelo com M átomos (a amostra) e resolver as equações de movimento de Newton iterativamente até que o sistema entre em equilíbrio (as propriedades tornam-se constantes ao longo do

⁴Na prática a discretização do intervalo de tempo e erros aritméticos de arredondamento podem causar desvios da trajetória real do sistema.

tempo); após a fase de estabilização, medem-se as propriedades de interesse. Assim como nos experimentos reais, a preparação incorreta da amostra, ou um tempo de medida muito curto, por exemplo, pode causar uma mudança irreversível no sistema durante o experimento, ou fazer com que a medida não seja de fato relativa à propriedade que se quer medir.

2.3.1 Algoritmo de integração no tempo

A parte principal de um programa de MD é seu algoritmo de integração no tempo, responsável por integrar as equações de movimento do sistema poliatômico e gerar sua trajetória.

Algoritmos de integração no tempo são baseados em *métodos de diferença finita*, em que o tempo é discretizado, formando uma malha finita com um intervalo Δt (passo temporal) definido entre dois pontos consecutivos. Uma vez conhecidas as posições, e algumas de suas derivadas temporais, no tempo t , o esquema de integração calcula as mesmas quantidades em um tempo posterior $t + \Delta t$. Usando o algoritmo iterativamente, a evolução do sistema pode ser acompanhada for longos períodos de tempo.

No entanto, esses esquemas são aproximados e, portanto, estão sujeitos a erros, em particular, de dois tipos:

- *Erros de truncagem*, relacionados à exatidão do método de diferença finita, com respeito à solução real. Métodos de diferença finita são normalmente baseados em expansões em séries de Taylor truncadas. Tais erros são intrínsecos ao algoritmo.
- *Erros de arredondamento*, relativos a uma implementação particular do algoritmo. Dependem, por exemplo, da precisão matemática do processador, ou da linguagem de programação.

Ambos os tipos de erros podem ser reduzidos pela redução do valor de Δt . Quando esse valor é excessivamente alto, os erros de truncagem predominam, mas decaem rapidamente com a redução de Δt . Os erros de arredondamento decrescem mais lentamente com a redução do passo temporal, e são dominantes no limite de pequenos valores de Δt .

Um dos métodos de integração mais utilizados em MD é o algoritmo de Verlet [50]. Esse algoritmo é um dos mais simples, mas ao mesmo tempo, um dos mais eficientes [49].

A idéia básica por trás do algoritmo de Verlet consiste em expandir as posições $\vec{R}(t)$ em séries de Taylor para um passo temporal adiante e outro anterior ao tempo t , de modo que se obtêm as expressões:

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{v}\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + o(\Delta t^4) \quad (2.72)$$

e

$$\vec{R}(t - \Delta t) = \vec{R}(t) - \vec{v}\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + o(\Delta t^4), \quad (2.73)$$

em que \vec{b} representa as derivadas terceiras de \vec{R} em relação ao tempo. Somando-se ambas as expansões, chega-se a

$$\vec{R}(t + \Delta t) + \vec{R}(t - \Delta t) = 2\vec{R}(t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + o(\Delta t^4), \quad (2.74)$$

ou

$$\vec{R}(t + \Delta t) \approx 2\vec{R}(t) - \vec{R}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2, \quad (2.75)$$

que é a forma básica do algoritmo de Verlet, no qual a aceleração é calculada segundo a lei de Newton:

$$\vec{a}(t) = \frac{\vec{F}(t)}{m}. \quad (2.76)$$

Pode-se ver que os erros de truncagem, nesse caso, são da ordem de Δt^4 . Esse algoritmo é simples, preciso e estável, o que explica sua popularidade. O problema com essa versão do algoritmo de Verlet é que as velocidades não são geradas diretamente. Assim, variantes do algoritmo de Verlet foram desenvolvidas, como por exemplo, o algoritmo *velocity Verlet* [51].

No algoritmo *velocity Verlet*, as posições no tempo $t + \Delta t$ são calculadas pela equação

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2. \quad (2.77)$$

A partir dessas posições, as velocidades são calculadas para meio passo temporal,

$$\vec{v}(t + \Delta t/2) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t. \quad (2.78)$$

Nesse ponto, as forças e acelerações são calculadas para o tempo $t + \Delta t$. Quando se usa **DFTB** as forças são calculadas pela equação 2.53, ao passo que no esquema **SCC-DFTB** esse cálculo é feito pela expressão 2.69. Conhecidas as forças, as acelerações são calculadas pela expressão 2.76 e o passo temporal

é completado para as velocidades,

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \Delta t/2) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t. \quad (2.79)$$

Portanto, o algoritmo velocity Verlet é um procedimento em que as posições, velocidades e acelerações no tempo $t + \Delta t$ são obtidas a partir dessas mesmas quantidades no tempo t .

2.3.2 Cálculo das propriedades físicas do sistema

A **MD** gera informação sobre o comportamento microscópico do sistema, como posições e velocidades atômicas, por exemplo, e essa informação é transformada em valores de propriedades macroscópicas por meio de mecânica estatística.

Várias propriedades termodinâmicas, tais como capacidade calorífica, densidade e potencial químico, podem ser calculadas a partir das equações de estado e das equações fundamentais da termodinâmica. Segue que, embora essas propriedades forneçam informação a respeito do comportamento microscópico de uma substância, elas são determinadas por algumas poucas variáveis (temperatura, pressão e quantidade de matéria, por exemplo) que definem o estado termodinâmico do sistema, e não pelas posições e momentos que definem o estado mecânico instantâneo. Essas posições e momentos podem ser consideradas como coordenadas de um espaço multidimensional, o *espaço de fase*, que contém $6N$ dimensões para um sistema com N átomos ($3N$ posições e $3N$ momentos). Representando um ponto em particular do espaço de fase por Γ e assumindo que o valor instantâneo de uma determinada propriedade \mathcal{A} possa ser calculado como uma função de Γ , que por sua vez evolui no tempo, é razoável supor que a propriedade experimentalmente observável \mathcal{A}_{obs} é dada por uma média temporal de $\mathcal{A}(\Gamma)$:

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{tempo}} = \langle \mathcal{A}(\Gamma(t)) \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} \mathcal{A}(\Gamma(t)), \quad (2.80)$$

em que o índice t indica que o somatório engloba todos os passos temporais, de 1 até o número máximo de passos N_T . Assim, quanto maior o número de passos temporais usado na simulação, mais exato será o valor calculado para uma determinada propriedade.

2.3.3 Dinâmica molecular a temperatura constante – ensemble canônico

As equações apresentadas nas seções anteriores referem-se à MD tradicional, em que a evolução temporal é simulada para um sistema em que o número N de átomos, o volume V e a energia total E são constantes – ensemble microcanônico, ou NVE. Um *ensemble* é um conjunto de configurações distribuídas conforme uma densidade de probabilidade definida por um conjunto de parâmetros macroscópicos. Assim, o ensemble NVE é o conjunto de configurações que possuem o mesmo número de átomos, mesmo volume e mesma energia total.

Contudo, muitas vezes, está-se interessado em estudar o comportamento do sistema a uma temperatura específica constante, ou seja, no ensemble canônico (NVT). O controle da temperatura é obtido colocando-se o sistema em contato com um banho térmico, que age como um termostato impondo a temperatura desejada ao sistema. Duas das técnicas mais utilizadas para realização de MD no ensemble NVT são os métodos de Andersen [52] e de Berendsen [53].

No termostato de Andersen, o acoplamento do sistema ao banho térmico é representado por forças impulsivas (colisões) que atuam sobre átomos escolhidos aleatoriamente. Essas colisões aleatórias levam o sistema de uma superfície de energia constante para outra. Entre uma colisão e outra, o sistema evolui de acordo com as leis de Newton (ensemble NVE). As colisões aleatórias garantem que todas as superfícies de energia constante sejam sondadas segundo seus pesos na distribuição de Boltzmann. Uma simulação com o termostato de Andersen consiste nos seguintes passos:

- Escolhe-se um conjunto de posições e momentos iniciais e integra-se as equações de movimento para o passo temporal Δt .
- Um certo número de partículas é escolhido para colidir com o banho térmico; a probabilidade de uma partícula ser selecionada para colidir em um intervalo de tempo Δt é igual a $\nu\Delta t$, em que ν é a frequência das colisões aleatórias.
- Se o átomo α é escolhido para colidir, sua nova velocidade é obtida de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann correspondente à temperatura

T_0 desejada,

$$\mathcal{P}(\vec{p}) = \left(\frac{1}{2\pi m_\alpha k_B T_0} \right)^2 \exp \left(\frac{-p^2}{2m_\alpha k_B T_0} \right); \quad (2.81)$$

as demais partículas não são afetadas por essa colisão.

O termostato de Berendsen não gera exatamente o ensemble canônico. Neste caso, as velocidades de cada átomo são escalonadas pelo fator

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (2.82)$$

em que T_0 é a temperatura desejada, T é a temperatura cinética instantânea e τ é uma constante de tempo predeterminada.

Normalmente os termostatos são utilizados para trazer o sistema para uma superfície de energia constante, quando então o cálculo é conduzido no ensemble NVE. No entanto, isso não é necessariamente uma regra, especialmente quando se usam técnicas capazes de fornecer uma ótima aproximação do verdadeiro ensemble canônico [49].

2.4 Considerações finais

Nesse capítulo, foram brevemente descritos os métodos utilizados na execução deste trabalho, implementados nos programas deMon (DFT, DFTB e SCC-DFTB) [32], ABINIT (DFT) [33], Dylax (DFTB e SCC-DFTB) [54] e DFTB+ (DFTB e SCC-DFTB) [55].

Embora os métodos DFT envolvam menos esforço computacional que os métodos *ab initio* tradicionais, ainda não permitem o tratamento de sistemas muito grandes, como no caso de líquidos e sólidos. Nesse sentido, os métodos DFTB apresentam-se como uma alternativa muito mais rápida, mas com exatidão semelhante aos métodos DFT, uma vez que a DFTB pode ser entendida como um método DFT aproximado.

Como as funções de onda no esquema DFTB são bem definidas como orbitais KS, é relativamente simples derivar expressões matemáticas para qualquer propriedade descritível por meio de um esquema DFT. A aplicabilidade do DFTB tem sido demonstrada nos últimos anos através de estudos acerca de grande número de sistemas e propriedades, como espectros vibracionais de moléculas e sólidos [56, 57, 58], propriedades ópticas de moléculas e *clus-*

ters [47, 59, 60], simulações de dinâmica molecular de sistemas biológicos e de interesse farmacêutico [61, 62], cálculo de propriedades magnéticas [63, 64], simulações de nanotubos [65, 66] etc. O método **DFTB** mereceu uma seção especial no *Journal of Physical Chemistry A* [48], dedicada a contribuições do simpósio sobre **DFTB**, realizado durante o 232^o Encontro Nacional da *American Chemical Society*, em setembro de 2006.

Apesar do **DFTB** ser um método robusto e adequado para estudar sistemas complexos como os tratados neste trabalho, torna-se necessário salientar que dificilmente será implementado de forma amigável, em que possa ser utilizado tão amplamente como os métodos **DFT** e *ab initio*. A correta utilização do método **DFTB** requer sempre uma cuidadosa análise do sistema e das tabelas de Slater-Koster. Tendo isso em mente, o **DFTB** e sua extensão, **SCC-DFTB**, são poderosas ferramentas para investigação mecânico-quântica de sistemas complexos, incluindo metais de transição, compostos de inclusão e sistemas auto-organizados.

Nesta tese o método **DFTB** é utilizado na investigação de complexos fenômenos de adsorção em nível mecânico-quântico. Dificilmente outros métodos teóricos poderiam descrever tais sistemas com a exatidão oferecida pelo **DFTB** a um custo computacional tão baixo.

Capítulo 3

Modelo estrutural da adsorção de As(III) em gibbsita baseado em cálculos DFT¹

3.1 Introdução

A contaminação por arsênio é uma questão globalmente relevante, especialmente após as sérias contaminações humanas na Índia e em Bangladesh [67, 68]. As espécies predominantes solúveis em água derivam dos ácidos arsênico (H_3AsO_4) e arsenoso (H_3AsO_3), sendo as espécies de As(III) especialmente preocupantes, do ponto de vista ambiental, pela toxicidade e pela alta mobilidade no meio ambiente. Além disso, mesmo sob condições oxidantes, o arsênio ocorre em ambos os estados de oxidação pois a conversão de As(III) a As(V) é um processo cineticamente lento.

Em sistemas naturais, sobretudo em regiões tropicais, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio são relativamente abundantes e influenciam a imobilização de elementos em baixa concentração, inclusive do arsênio, através de reações de adsorção. Portanto, é importante reconhecer que o impacto ambiental causado pela alta mobilidade do As(III) não está relacionada à falta de adsorção nos constituintes do solo, mas principalmente à natureza reversível do processo. De fato, Ladeira e Ciminelli [69] demonstraram que o arsênio é fortemente retido pela gibbsita – $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ – a taxas de $4,6 \text{ mg g}^{-1}$ para As(V) e $3,3 \text{ mg g}^{-1}$ para As(III). No entanto, a dessorção mostrou drástica variação de acordo com a especiação; enquanto apenas 1-2% de As(V) foram

¹Resultados publicados no *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 762 (2006) 17-23.

remobilizados, a remobilização do As(III) chegou a 32% na presença de íons sulfato. Nenhuma diferença significativa foi observada entre a remoção do As(III) por água ou por soluções concentradas de sais de nitrato ou cloreto. A clara insignificância do efeito iônico sobre a adsorção do As(III) sugere a formação de complexos de esfera interna (quimiossorção).

Publicações recentes sobre a adsorção de As(III) em diferentes fases minerais derivadas de alumínio apresentam resultados contrastantes. Goldberg e Johnston [12] postularam que o As(III) exibe apenas fraca afinidade por óxidos de alumínio amorfos, não observável por espectroscopia Raman ou na região do infravermelho, resultando na formação de complexos de esfera externa (fisiossorção). Weerasooriya et al. [70] concluíram que o As(III) interage fracamente com a gibbsita, formando complexos de esfera externa com os sítios $\text{AlOH}^{\frac{1}{2}-}$. Por outro lado, Arai et al. [71] determinaram que o As(III) forma, predominantemente, complexos de adsorção bidentados-binucleares com $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ em pH 5,5. Em um estudo com a goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$, Manning et al. [72] também afirmaram que As(III) forma complexos de esfera interna. Contudo, a dessorção relativamente fácil do As(III) parece inconsistente com um modelo de adsorção de esfera interna similar ao usado na descrição da quimiossorção do As(V) [73].

Anteriormente, a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) foi empregada no estudo da adsorção de As(V) em gibbsita [73] e em óxidos e hidróxidos de ferro [74]. Essa técnica espectroscópica é comumente utilizada na análise de processos de adsorção em amostras sintéticas bem caracterizadas [72, 74, 17], mas é pouco aplicada em amostras naturais [73, 14, 18]. O estudo de estrutura fina de absorção de raios-X estendida (EXAFS) da adsorção do arsenito na interface óxido de alumínio/água indica que o As(III) forma complexos de esfera interna, com configuração bidentada-binuclear e distância de ligação As–Al de 3,22 Å. Os espectros de estrutura de alta resolução da borda de absorção de raios-X (XANES) de As(III) mostraram que complexos de esfera externa também são formados. A proporção dos complexos de esfera externa aumenta com o valor do pH no intervalo 5,5-8 [71].

Cálculos DFT aplicados a modelos de *clusters* foram utilizados com sucesso no estudo da adsorção do arsenato em óxidos e hidróxidos metálicos [73, 74]. Neste trabalho, informações estruturais relativas à adsorção do As(III) em modelos de gibbsita foram obtidas com base em métodos DFT. Dois possíveis mecanismos de adsorção foram estudados: o mecanismo ácido-base de Arrhenius e o mecanismo não-dissociativo. De acordo com nosso

conhecimento, há pouca informação disponível a respeito das propriedades estruturais do As(III) adsorvido em gibbsita, e medidas precisas de EXAFS ainda não foram realizadas.

3.2 Abordagem computacional

A interação do H_3AsO_3 com a gibbsita foi estudada usando-se o método KS da teoria do funcional de densidade, implementado no programa deMon [32]. O termo de troca-correlação foi descrito pela GGA, com o funcional de troca de Becke [75] e o funcional de correlação eletrônica de Perdew [76, 77]. Todos os átomos foram descritos com conjuntos de funções de base DZVP e conjuntos de funções auxiliares A2, os quais foram explicitamente otimizados para cálculos DFT [78]. A descrição do cálculo dos coeficientes da densidade aproximada pode ser encontrada na literatura [79]. O esquema de integração numérica é baseado no esquema de partição de Becke [80]. Todas as estruturas foram otimizadas pelo método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [81, 82, 83, 84, 85]. A superfície da gibbsita foi descrita através de modelos de *clusters* construídos com base nas coordenadas cristalográficas disponíveis na literatura [86].

3.3 Adsorção na interface sólido/líquido

A modelagem teórica de fenômenos de adsorção na interface sólido/líquido tem recebido bastante atenção nas últimas décadas [87]. A maioria dos estudos refere-se à adsorção na interface sólido/gás e modelos de *clusters* são normalmente empregados, partindo-se do princípio de que a adsorção é um fenômeno local. Tais modelos, embora simples, são capazes de fornecer importantes informações a respeito da estrutura do complexo de adsorção. Foi mostrado que *clusters* moderadamente grandes, com cerca de duas dezenas de átomos, são suficientes para descrever as distâncias e ângulos de ligação de uma molécula adsorvida [73] e que as interações de longa distância geradas no interior do sólido afetam majoritariamente as energias. De fato, técnicas de *embedding* foram propostas para a inclusão de interações de longa distância [88, 89, 90]. Embora a simetria da estrutura de bandas seja razoavelmente bem descrita por modelos de *clusters*, a descrição do potencial que age sobre a molécula adsorvida não é boa.

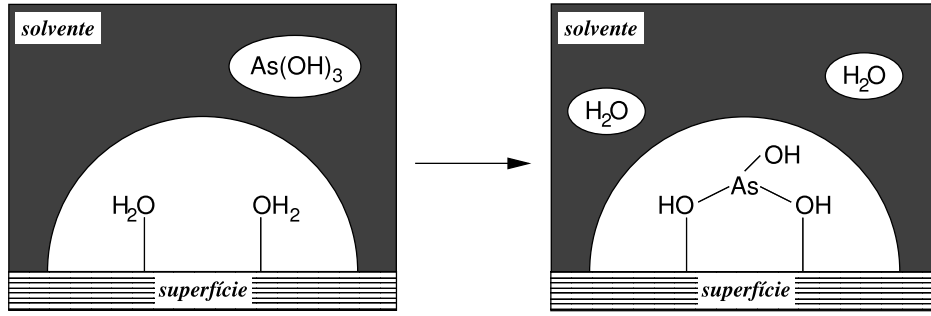


Figura 3.1: Esquema do processo de adsorção do H_3AsO_3 em gibbsita na interface sólido/líquido.

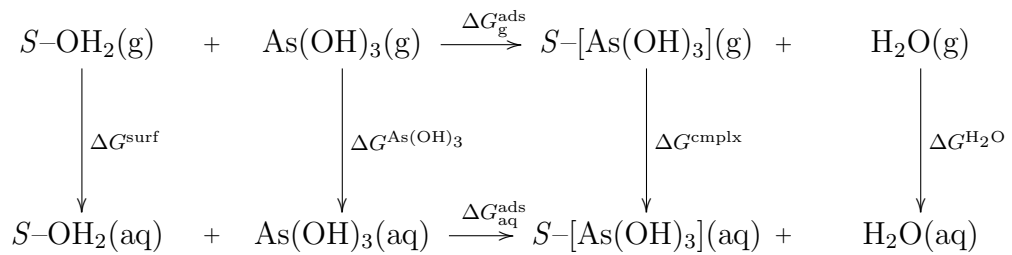


Figura 3.2: Ciclo termodinâmico do processo de adsorção do As(III).

Outro fenômeno importante no processo de adsorção que precisa ser considerado no cálculo da energia é a solvatação. Antes da adsorção, tanto o adsorvido quanto a superfície adsorvente estão solvatados por moléculas do solvente (água, no caso deste trabalho). À medida que o adsorvido se aproxima da superfície, moléculas de água são liberadas para a fase líquida, deixando partes do adsorvido e da superfície livres para interagir e formar o complexo de adsorção. Um esquema de adsorção consistente com a observação experimental de que o pH não se altera durante a adsorção do As(III) na gibbsita é mostrado na figura 3.1.

A energia livre de Gibbs do processo de adsorção pode ser adequadamente calculada usando o ciclo termodinâmico mostrado na figura 3.2 em conjunto com a equação 3.1,

$$\Delta G_{\text{aq}}^{\text{ads}} = \Delta G_{\text{g}}^{\text{ads}} + \Delta G^{\text{solv}}. \quad (3.1)$$

Na equação 3.1, $\Delta G_{\text{g}}^{\text{ads}}$ é estimada de $\Delta E_{\text{g}}^{\text{ads}}$, isto é, a energia de ponto zero (ZPE) e as contribuições térmicas são desprezadas. Essa aproximação é necessária uma vez que o procedimento de análise vibracional requerido para o cálculo dessas contribuições está além da nossa capacidade computacional. Contudo, desde que um modelo confiável seja usado, $\Delta E_{\text{g}}^{\text{ads}}$ pode ser ade-

quadramente calculada. O termo ΔG^{solv} , por sua vez, pode ser calculado pela equação

$$\Delta G^{\text{solv}} = \Delta G^{\text{cplx}} + n\Delta G^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^{\text{surf}} - \Delta G^{\text{As(OH)}_3}, \quad (3.2)$$

cujos quatro termos da direita referem-se, respectivamente, às energias de solvatação do complexo de adsorção, das n moléculas de água liberadas quimicamente pelo sítio de adsorção, da superfície do adsorvente, e do ácido arsenoso.

A energia de solvatação poderia ser calculada explicitando-se as moléculas de água. No entanto, tal tratamento envolve grande número de átomos e alto esforço computacional, de modo que a utilização de métodos menos dispendiosos, como **DFTB** (seção 2.2), torna-se essencial. A inclusão dos efeitos de solvente pelo modelo contínuo polarizável (**PCM**) é uma alternativa que tem sido utilizada com notável sucesso na estimativa de energias de adsorção [91, 92]. Porém, as abordagens baseadas nos modelos contínuos [93] não foram adaptadas para superfícies, sendo aplicáveis apenas a moléculas totalmente solvatadas. Contudo, considerando que a superfície é infinitamente maior que o adsorvivo, assume-se que defeitos ou pequenas modificações na superfície (como a adsorção do H_3AsO_3 , por exemplo) não causam alterações significativas na energia de solvatação ΔG^{solv} da superfície. Assim,

$$\Delta G^{\text{surf}} \approx \Delta G^{\text{cplx}}, \quad (3.3)$$

e a equação 3.2 é simplificada para

$$\Delta G^{\text{solv}} = n\Delta G^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^{\text{As(OH)}_3}. \quad (3.4)$$

As energias de solvatação da água ($\Delta G^{\text{H}_2\text{O}}$) e do ácido arsenoso ($\Delta G^{\text{As(OH)}_3}$) foram estimadas com o método Hartree-Fock de átomos unidos (**UAHF**)/**PCM** [93, 94], implementado no pacote Gaussian 98 [95].

3.4 Resultados e discussão

A superfície de energia potencial do As(III) adsorvido em gibbsita foi explorada por meio de cálculos **DFT**. Quatro sítios de adsorção foram incluídos nesse estudo: monodentado-mononuclear (*mm*), monodentado-binuclear (*mb*), bidentado-mononuclear (*bm*) e bidentado binuclear (*bb*). A fase sólida

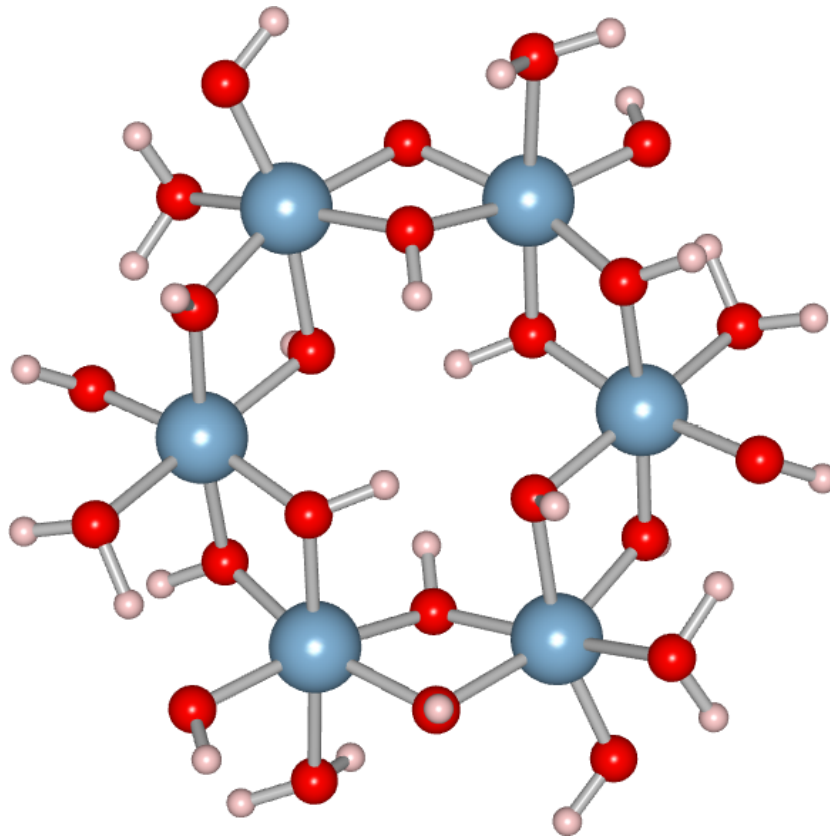


Figura 3.3: Estrutura otimizada do *cluster* $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$. Os átomos de Al, O e H são representados em azul, vermelho e rosa, respectivamente.

foi modelada através do *cluster* $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$, cuja estrutura é mostrada na figura 3.3.

As moléculas de água coordenadas aos íons Al foram adicionadas de modo a manter a geometria octaédrica desses íons sem gerar cargas elétricas excedentes, descrevendo os possíveis sítios de adsorção. Para o *cluster* completamente otimizado o comprimento das ligações Al–O e Al–Al foram estimados em 1,93 e 2,99 Å, respectivamente. Esses valores são comparáveis aos dados cristalográficos: 1,85-1,97 Å para Al–O e 2,90-2,95 Å para Al–Al. Ângulos e diedros calculados também mostram bom acordo com os dados experimentais. Enfim, o *cluster* $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ descreve bem as propriedades estruturais calculadas pelo método **DFT**.

A especiação é essencial no estudo do processo de adsorção do As(III) na gibbsita. Em $\text{pH} < 9$ a espécie prevalente é H_3AsO_3 . A alta mobilidade do As(III) no meio ambiente deve-se, provavelmente, ao fato de que essa espécie se encontra completamente protonada em toda a faixa de pH de águas naturais, ou seja, não há nenhum grupo oxo disponível para interagir com os sítios Al (ácidos de Lewis). Essa situação é contrária ao caso do As(V),

Tabela 3.1: Energias de adsorção (kcal mol⁻¹) e distâncias de ligação (Å) calculadas para os complexos de adsorção de H₃AsO₃ em Al₆(OH)₁₈(H₂O)₆ pelo mecanismo ácido-base de Arrhenius.

Sítio	<i>n</i>	$\Delta G^{\text{ads}*}$	As–Al	As–O	Al–OAs
<i>bb</i>	2	7,4	3,21	1,85	1,97
<i>bm</i>	2	14,8	2,83	1,84	1,84
<i>mb</i> [†]	1	1,9	3,40	1,84	1,95
<i>mm</i>	1	3,3	3,34	1,84	1,86
EXAFS [‡]	—	—	$3,00 \pm 0,05$	$1,78 \pm 0,05$	—

*Corrigida pela adição do termo $nRT \ln [\text{H}_2\text{O}]$, com $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol L}^{-1}$.

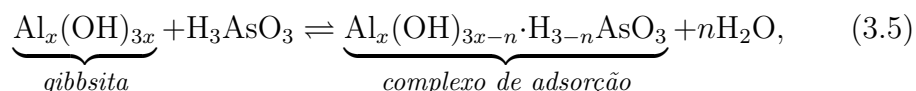
[†]O complexo converge para uma espécie *mm*.

[‡]Referência [96].

que se adsorve fortemente e, portanto, é menos móvel. Na mesma faixa de pH, a espécie de As(V) predominante é H₂AsO₄⁻, que possui dois grupos oxo disponíveis para coordenação bidentada-binuclear [73]. Considerando que a adsorção do As(III) não envolve variação de pH [69], foram postulados dois possíveis mecanismos de adsorção: o mecanismo ácido-base de Arrhenius e o mecanismo não-dissociativo.

3.4.1 Mecanismo ácido-base de Arrhenius

A adsorção pelo mecanismo de Arrhenius pode ser representada pela equação



em que $n = 1$ ou 2 , dependendo da adsorção do H₃AsO₃ ser mono ou bidentada. Nesse mecanismo o ácido arsenoso reage com grupos hidroxila da superfície da gibbsita, formando ligações Al–O–As e liberando moléculas de água.

Na figura 3.4 são mostradas as estruturas otimizadas dos possíveis complexos de adsorção do mecanismo ácido-base.

A tabela 3.1 mostra os comprimentos de ligação As–Al e As–O calculados para cada complexo, bem como as respectivas energias de adsorção.

Observa-se que as distâncias As–O são 1,84 Å, valor próximo ao calculado para as ligações As–O na espécie H₃AsO₃ (1,83 Å). As distâncias As–Al variam com o sítio de adsorção, sendo que o menor valor é encontrado no sítio *bm* (2,83 Å) e o maior no sítio *bb* (3,40 Å). Diferentes sítios de adsorção podem ser distinguidos através da segunda camada de coordenação,

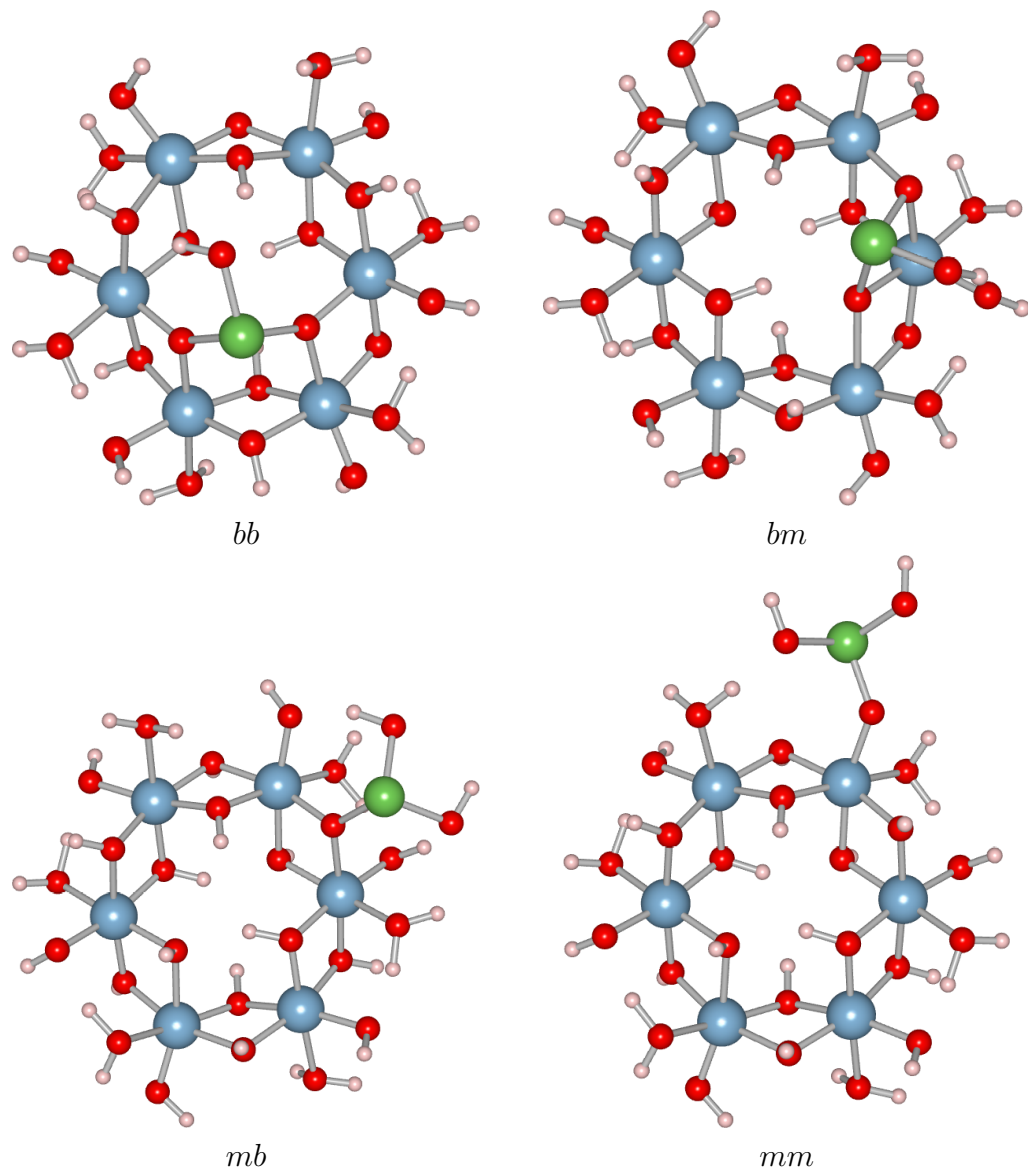
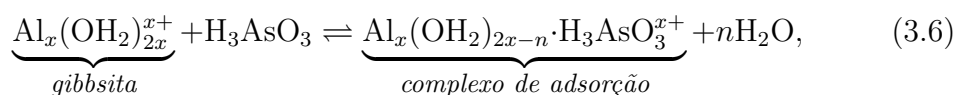


Figura 3.4: Estruturas otimizadas dos complexos de adsorção do H_3AsO_3 no *cluster* $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ pelo mecanismo ácido-base de Arrhenius. As cores verde, azul, vermelho e rosa representam os elementos As, Al, O e H, respectivamente.

ou seja, pela distância As–Al. Também é importante notar que os comprimentos de ligação calculados com **DFT** diferem dos dados cristalográficos em menos de 0,05 Å para sistemas similares [73, 74]. No entanto, a faixa de pH utilizada nos experimentos é próxima de 5,5, portanto, abaixo do ponto isoelétrico (**IEP**) da gibbsita [69]. Assim, na faixa de pH experimental as superfícies ativas da gibbsita encontram-se carregadas positivamente. Esse fato foi relatado por diferentes autores [97, 98, 99], segundo os quais os valores de **IEP** para gibbsita são superiores a 7,5. Além disso, resultados preliminares de **EXAFS** [96] mostram que as distâncias de ligação As–O e As–Al são 1,78 e 3,00 Å, e nenhum dos complexos estudados apresenta essas propriedades. Assim, um novo mecanismo de adsorção foi formulado para o As(III).

3.4.2 Mecanismo de adsorção não-dissociativo

Resultados disponíveis na literatura, obtidos pelo modelo *multi-site complexation* (**MUSIC**) [98, 97], mostram que para valores de pH abaixo de 10 os sítios $\text{AlOH}_2^{\frac{1}{2}+}$ são predominantes nas superfícies ativas da gibbsita, levando a cargas superficiais positivas. Portanto, se a maioria dos sítios encontra-se positivamente carregada, a adsorção da espécie H_3AsO_3 pode ocorrer sem envolver processos de desprotonação e sob pH constante durante todo o processo, conforme a observação experimental [69]. Assim, foi postulada um mecanismo não-dissociativo, representado pela equação



em que $n = 1$ ou 2 , dependendo de a adsorção do H_3AsO_3 ser mono ou bidentada.

Segundo esse modelo, não há desprotonação da espécie H_3AsO_3 durante a adsorção e seus grupos OH são mantidos na estrutura, ligados em ponte entre os centros As e Al. É importante notar que esse mecanismo também encontra respaldo no modelo *charge-density multi-site complexation* (**CD-MUSIC**), usado na análise de dados de adsorção de As(III) [70]. No entanto, esses dados não fornecem qualquer informação sobre a geometria do sítio de adsorção.

Para verificar o mecanismo não-dissociativo, um novo *cluster* foi construído (figura 3.5). Esse *cluster*, de fórmula $[\text{Al}_6(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$, resulta da inserção de um próton em um dos grupos hidroxila do *cluster* utilizado para

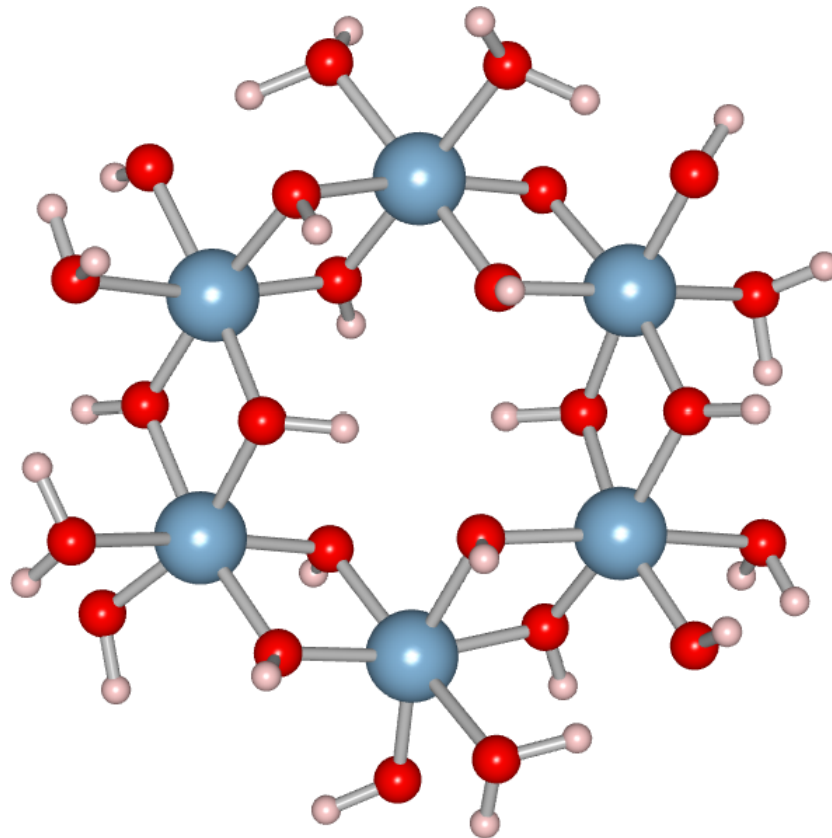


Figura 3.5: Estrutura otimizada do *cluster* $[Al_6(OH)_{17}(H_2O)_7]^+$. Os átomos de Al, O e H são representados em azul, vermelho e rosa, respectivamente.

o mecanismo de Arrhenius (figura 3.3).

As estruturas do novo *cluster* e de seus complexos de adsorção – mostrados na figura 3.6 – foram otimizadas.

O mecanismo não-dissociativo leva a maiores distâncias As–Al, As–O e Al–OAs, conforme mostrado na tabela 3.2. Esse comportamento é previsível, uma vez que os centros Al e As estão ligados através de pontes OH no mecanismo não-dissociativo, ao passo que no mecanismo ácido-base essa ponte é feita apenas por um átomo de oxigênio. Os sítios *bm* e *bb* são os que apresentam as maiores diferenças nas ligações As–Al e As–O, em relação ao mecanismo de Arrhenius. Para esses sítios, os comprimentos de ligação As–Al são cerca de 0,17 e 0,19 Å mais longas que no mecanismo não-dissociativo, ao passo que a ligação é pelo menos 0,20 Å maior que no mecanismo ácido-base. O aumento no comprimento das ligações Al–OAs indica que essas ligações são mais fracas no mecanismo não-dissociativo e, conseqüentemente, a espécie H_3AsO_3 é um melhor grupo abandonador, o que explicaria a maior mobilidade do As(III), em relação ao As(V), no meio ambiente. Contudo, o resultado mais marcante são os comprimentos de ligação obtidos para o com-

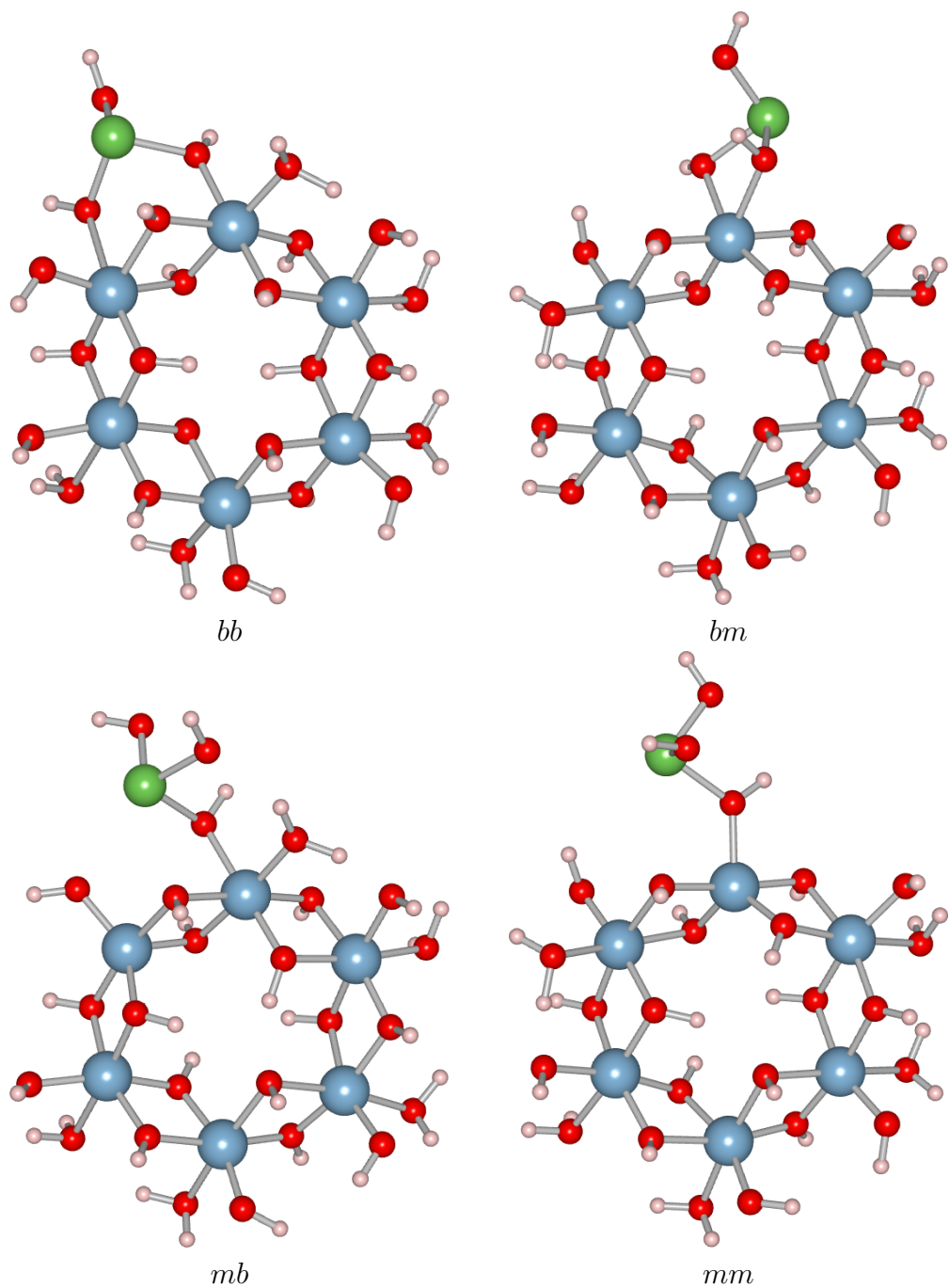


Figura 3.6: Estruturas otimizadas dos complexos de adsorção do H_3AsO_3 no *cluster* $[\text{Al}_6(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ pelo mecanismo não-dissociativo. Os elementos As, Al, O e H são representados nas cores verde, azul, vermelho e rosa, respectivamente.

Tabela 3.2: Energias de adsorção (kcal mol^{-1}) e distâncias de ligação (\AA) calculadas para os complexos de adsorção de H_3AsO_3 em $[\text{Al}_6(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ do mecanismo não-dissociativo.

Sítio	n	$\Delta G^{\text{ads}*}$	As–Al	As–O	Al–OAs
<i>bb</i>	2	27,7	3,40	1,86	2,21
<i>bm</i>	2	31,8	2,99	1,86	2,11
<i>mb</i> [†]	1	22,3	3,36	1,87	2,00
<i>mm</i>	1	28,4	3,40	1,84	1,90
EXAFS [‡]	—	—	$3,00 \pm 0,05$	$1,78 \pm 0,05$	—

*Corrigida pela adição do termo $nRT \ln [\text{H}_2\text{O}]$, com $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol L}^{-1}$.

[†]O complexo converge para uma espécie *mm*.

[‡]Referência [96].

plexo *bm*, que se encontram em bom acordo com os resultados experimentais preliminares de EXAFS [96].

Os modelos de *cluster* são adequados para a descrição de propriedades geométricas das moléculas adsorvidas em diferentes sítios. No entanto, o cálculo das energias de adsorção ainda é uma tarefa de difícil realização. As interações de longa distância e os efeitos do solvente têm de ser incluídos adequadamente para que o sítio de adsorção mais favorável seja determinado corretamente. Nos casos como o do As(III), em que a adsorção se dá por meio de interações mais fracas, as interações de longa distância tornam-se importantes na descrição de parâmetros energéticos, embora os parâmetros geométricos normalmente não se alterem significativamente por causa de interações de longa distância. Além disso, a diferença entre as energias de adsorção mais baixa e mais alta é inferior a 10 kcal mol^{-1} , o que é um intervalo pequeno para esta abordagem.

As distâncias As–Al relativamente curtas e a alta remobilização do As(III) parecem paradoxais, uma vez que as distâncias de ligação são normalmente utilizadas como evidência da força dessas ligações. Desse modo, a alta mobilidade do As(III) poderia ser explicada em um mecanismo de quimiossorção se as espécies adsorvidas forem bons grupos abandonadores. Os resultados obtidos pela DFT corroboram o mecanismo não-dissociativo, pois explicam a curta distância As–Al e adsorção do H_3AsO_3 sem variação no pH. Nesse mecanismo a espécie H_3AsO_3 é um bom grupo abandonador, pois o próprio grupo é uma molécula estável. Além disso, mais moléculas H_3AsO_3 e H_2O ligam-se ao Al de modo similar: por meio de pares de elétrons não compartilhados dos oxigênios saturados. Seria, portanto, razoável que houvesse um equilíbrio dinâmico entre as moléculas de água adsorvidas e as moléculas do

ácido arsenoso. Esse mecanismo dinâmico explicaria a alta mobilidade do As(III) na superfície da gibbsita.

Uma comparação entre a adsorção do As(V) é elucidativa. A espécie H_2AsO_4^- é uma base de Lewis relativamente forte, com dois grupos oxo negativamente carregados e, portanto, é esperado que sua interação com o centro Al seja muito mais forte, mais favorável termodinamicamente e com um caráter iônico mais acentuado. Assim, a espécie H_2AsO_4^- não é um grupo abandonador tão bom quanto a espécie H_3AsO_3 .

3.5 Considerações finais

O processo de adsorção do As(III) tem atraído bastante atenção devido especialmente a suas implicações ambientais. No entanto, esse sistema vem desafiando os pesquisadores, dada a dificuldade em se identificar um mecanismo que explique todos os aspectos observados experimentalmente. Métodos sofisticados, como EXAFS, têm adicionado ainda mais dificuldade ao problema, pois seus resultados apontam para uma adsorção química, o que seria inconsistente com a fácil remobilização do As(III). Além disso, o fato de a espécie H_3AsO_3 ser a espécie de As(III) predominante na faixa de pH normalmente utilizada em experimentos e a constância do pH durante o processo de adsorção são dois aspectos aparentemente difíceis de serem conciliados. Do ponto de vista estritamente químico, o processo de adsorção pode ser explicado por um mecanismo no qual um grupo ligante (composto de As) se coordena a um centro metálico (Al, no caso deste trabalho). Os grupos ligantes podem se coordenar ao centro metálico de maneira mono ou bidentada, uma vez que contêm grupos oxo disponíveis. Do ponto de vista termodinâmico, um ligante pode ser substituído por outro (uma molécula do solvente, por exemplo) se for um bom grupo abandonador. Como o Al^{3+} possui a configuração eletrônica do $_{10}\text{Ne}$, sua interação com ligantes normalmente forma ligações de grande caráter iônico, o que explica por que o complexo As(III)–Al(III) bidentado formando um anel de quatro membros é estável. Complexos de coordenação de metais de transição com alto caráter covalente, por outro lado, normalmente envolvem orbitais d do centro metálico e são, usualmente, instáveis na formação de anéis de quatro membros.

No caso do H_2AsO_4^- a interação com o centro Al tem caráter iônico mais elevado, pois envolve uma interação cátion-ânion. Para H_3AsO_3 a interação é similar à da molécula de H_2O com Al^{3+} , em que o oxigênio saturado se liga ao

sítio de Lewis através de seus pares eletrônicos não compartilhados, formando portanto ligações mais fracas. Neste trabalho foram obtidas evidências de que o processo de adsorção do As(III) em gibbsita não ocorre através de um mecanismo ácido-base de Arrhenius, como é o caso do As(V), mas sim por um mecanismo não-dissociativo, no qual a molécula de H_3AsO_3 substitui dois grupos H_2O coordenados à superfície formando um complexo de adsorção bidentado em que o átomo de As se liga ao centro Al por intermédio de duas hidroxilas em ponte. O mecanismo não-dissociativo proposto neste trabalho é capaz de conciliar a remobilização relativamente alta do As(III) com a curta distância de ligação e as evidências de quimiossorção obtidas de resultados experimentais divulgados na literatura científica.

Capítulo 4

Propriedades eletrônicas e estruturais da gibbsita e suas superfícies¹

4.1 Introdução

No capítulo 3 foi apresentado o estudo da adsorção do H_3AsO_3 em gibbsita, simulada por modelos de *clusters* e cálculos DFT. O estudo de *cluster* resultou em evidências de um mecanismo de adsorção não-dissociativo capaz de conciliar a alta remobilização do As(III) com uma adsorção química. Contudo, embora os modelos de *clusters* sejam normalmente suficientes para descrever a geometria dos sítios de adsorção, a definição de um modelo representativo das propriedades eletrônicas da gibbsita não é trivial. Neste estudo, a estrutura da gibbsita foi considerada mais detalhadamente, a fim de que modelos mais precisos fossem estabelecidos.

A gibbsita (figura 4.1) tem estrutura lamelar e normalmente se cristaliza em forma de estruturas hexagonais ou prismas com simetria monoclínica. Ocasionalmente, os cristais de gibbsita também assumem a simetria triclínica [100]. Cada lamela é composta por camadas de átomos de alumínio hexacoordenados, arranjados entre duas camadas de grupos hidroxilas. Cada hidroxila liga-se a dois átomos de alumínio, resultando em lamelas eletricamente neutras que se mantêm coesas por meio de ligações de hidrogênio.

Como há apenas ligações de hidrogênio atuando entre as lamelas ao longo do eixo cristalográfico *c*, a gibbsita apresenta clivagem perfeito no plano (001).

¹Resultados publicados no *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631 (2005) 1267–1271.

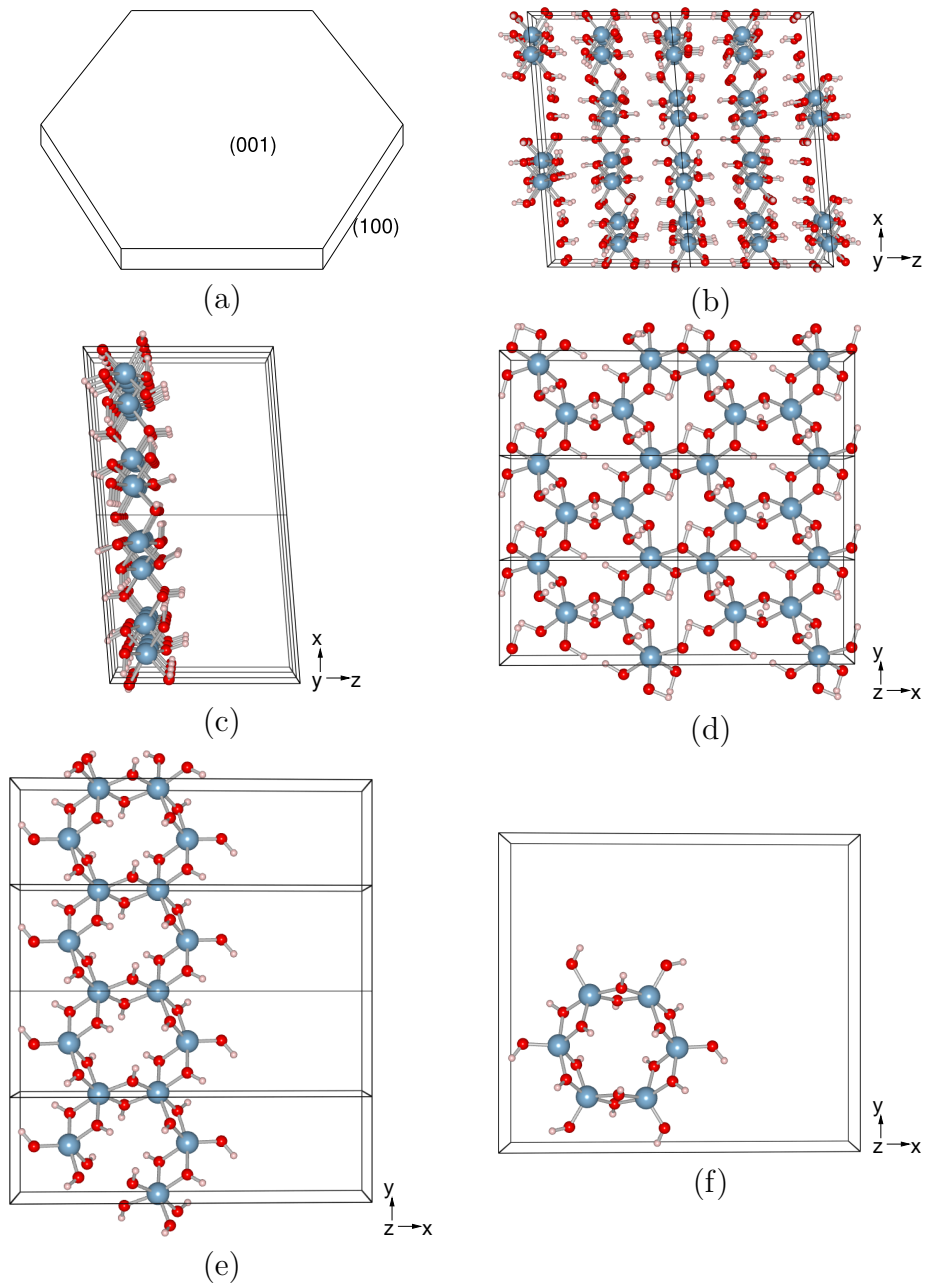


Figura 4.1: Estrutura da gibbsita e seus modelos de superfície: (a) morfologia básica do cristal; (b) estrutura cristalina; (c) e (d) modelo de lamela; (e) modelo de faixa; (f) modelo de *cluster*. Os elementos Al, O e H são representados em azul, vermelho e rosa, respectivamente.

Estudos anteriores mostraram que a face (001) é, na verdade, a superfície mais inerte da gibbsita, com baixa afinidade por prótons [97, 99]. Molis et al. [101] também mostraram que não há adsorção de salicilato na face (001) da gibbsita.

Há poucos estudos teóricos sobre a gibbsita disponíveis na literatura. Estes incluem o uso de potenciais interatômicos para o estudo de crescimento de cristais [102], o cálculo DFT de propriedades do estado sólido [103, 104] e o uso de modelos de *clusters* para o estudo da adsorção de As(V) [73] e de prótons [105].

Neste capítulo apresentam-se resultados do estudo da geometria e estrutura eletrônica da gibbsita e sua superfície, obtidos pelo uso de modelos periódicos do sólido e de *clusters*. Foram utilizados os métodos DFT com bases de ondas planas, e DFTB.

O uso do método DFTB será essencial no estudo de processo de adsorção, pois permite o cálculo de estruturas significativamente maiores do que as possíveis na DFT. Além disso, para que se possa estudar o efeito do solvente no processo de adsorção, será necessário utilizar cálculos de MD sobre a superfície.

4.2 Abordagem computacional

Neste estudo foram empregados dois métodos computacionais baseados na teoria do funcional de densidade (DFT). O primeiro é um método DFT com condições de contorno periódicas e bases de ondas planas, implementado no pacote ABINIT [33]. Nesse método os elétrons internos são descritos por meio de pseudopotenciais de caroço [106]. Para o cálculo do potencial de troca-correlação eletrônica foi usado o funcional GGA de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [30, 31]. A energia de corte da onda plana (*cutoff energy*) foi determinada por estudos de convergência da energia total, sendo que o valor de 36,75 Hartrees determinado como suficiente, conforme mostrado na tabela 4.1.

O segundo método empregado é o SCC-DFTB, implementado no programa Dylax [54]. Conforme explicado no capítulo 2, esse método se utiliza de conjuntos mínimos de funções de base atômicas e aproximações do método *tight-binding* na matriz hamiltoniana, podendo ser aplicado em cálculos de *clusters* e modelos periódicos.

Todas as estruturas foram calculadas usando-se condições de contorno

Tabela 4.1: Energias totais (em u.a.) obtidas para a cela unitária da gibbsita com diferentes energias de corte da onda plana e diferentes conjuntos de pontos k para amostragem da zona de Brillouin irreduzível.

Pontos k		Energia de corte			
		12,25	24,50	36,75	49,00
1	2 1	-400,466	-414,389	-415,346	-415,360
2	4 2	-400,444	-414,387	-415,346	-415,360

Tabela 4.2: Parâmetros de cela e malhas de pontos k utilizadas para a gibbsita e seus modelos de superfície.

	Gibbsita	Lamela	Faixa	<i>Cluster</i>
$a / \text{Å}$	8,684	8,684	17,368	17,368
$b / \text{Å}$	5,078	5,078	5,078	15,234
$c / \text{Å}$	9,736	9,736	9,736	9,736
$\beta / ^\circ$	94,54	95,54	94,54	94,54
pontos k	$2 \times 4 \times 2$	$2 \times 4 \times 1$	$1 \times 4 \times 1$	$1 \times 1 \times 1$

periódicas (**PBC**) e conjuntos de pontos k para amostragem da zona de Brillouin irreduzível (**IBZ**) determinados pelo procedimento de Monkhorst e Pack [107, 108], conforme mostra a tabela 4.2. As curvas de densidade de estados (**DOS**) foram geradas pela combinação linear de funções gaussianas com larguras de 0,1 eV, centradas nos autovalores; o limite superior das bandas de valência foram tomadas como o ponto de energia igual a zero.

Para validar o método **DFTB** foram realizados cálculos com a estrutura cristalina experimental da α -alumina [109]. A estrutura e propriedades da α -alumina são bem conhecidas e bastante estudadas, de modo que esse mineral é um sistema de referência apropriado para uma observação inicial do comportamento do **DFTB**. Como mostrado na figura 4.2, a **DOS** calculada com o método **SCC-DFTB** está em bom acordo com o resultado obtido com o método **DFT** e o funcional PBE. A banda de valência calculada por **SCC-DFTB** é cerca de 10% mais estreita que a calculada por **DFT**.

4.3 Resultados e discussão

A estrutura da gibbsita foi calculada com **DFT/PBE** e **SCC-DFTB**. Otimização total da geometria com ambos os métodos resulta em distâncias interatômicas semelhantes às experimentais, conforme mostrado na tabela 4.3. Para os átomos de alumínio e oxigênio, esses resultados estão em excelente acordo com o experimento, sendo que as diferenças relativas às ligações O–H

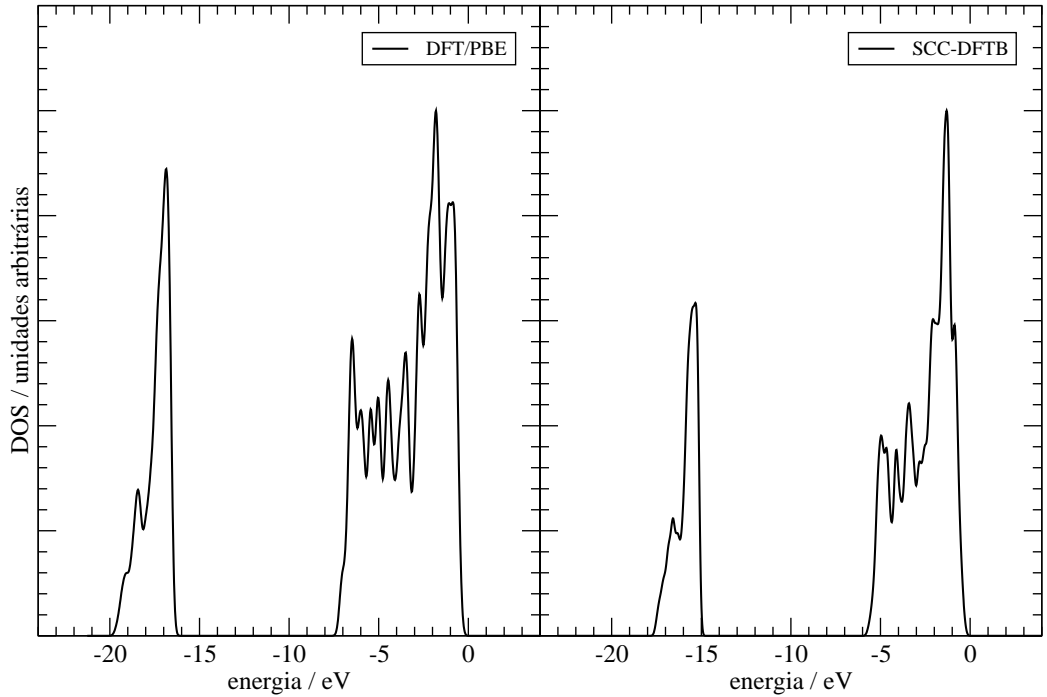


Figura 4.2: Densidade de estados eletrônicos da α -alumina, calculados por DFT com o funcional PBE (à esquerda) e com SCC-DFTB (à direita).

Tabela 4.3: Distâncias interatômicas médias (em Å) encontradas na gibbsita.

	Expt.*	Calc.†	DFT/PBE	SCC-DFTB
Al–Al	2,91	2,93	2,92	2,92
Al–O	1,89	1,93	1,90	1,89
O–H	0,83	0,99	0,98	0,96

*Referência [86].

†Referência [104].

devem-se provavelmente à má caracterização das posições dos prótons nos experimentos de raios-X. Neste estudo foram usados os parâmetros de cela experimentais determinados por Saalfeld e Wedde [86]. Em trabalho anterior Digne et al. [104] otimizaram também os parâmetros de cela, mas os resultados obtidos pelos autores apresentaram diferenças mínimas, mesmo no que diz respeito às densidades de estado.

As DOSs calculadas para a gibbsita e os modelos de superfície são mostradas na figura 4.3. Para o cálculo DFT/PBE os estados de valência da gibbsita se dividem em duas partes; uma banda relativa ao subnível 2s dos átomos de oxigênio, de -20 a -17 eV, e uma parte contendo os estados de valência dos átomos de oxigênio, alumínio e hidrogênio, de -9 a 0 eV (banda de valência). Quatro picos principais aparecem próximos a $-5,3$, $-4,0$, $-2,0$ e $-0,9$ eV. As posições relativas da banda de valência e da banda dos estados

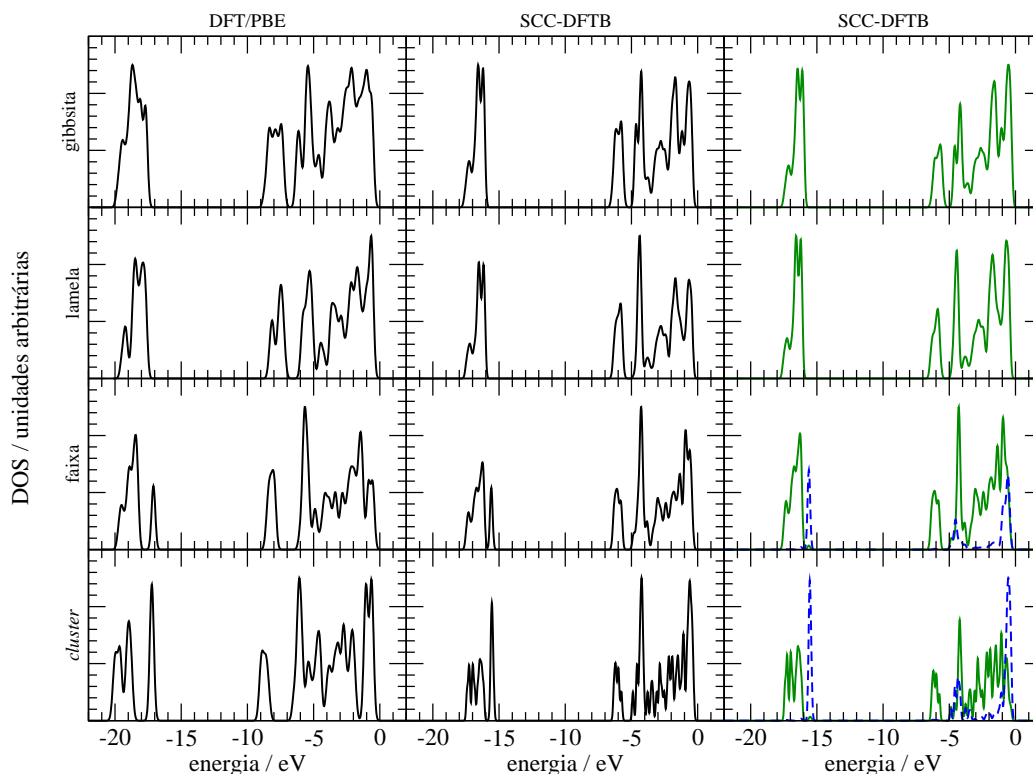


Figura 4.3: Densidade de estados da gibbsita e dos modelos de superfície de lamela, faixa e *cluster*. A terceira coluna mostra as densidades de estado projetadas nos estados dos oxigênios (linha contínua verde) e nos oxigênios de grupos hidroxila terminais (linha tracejada azul).

2s do oxigênio estão em acordo com o estudo de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) realizado por Thomas e Sherwood [110]. A figura 4.3 também mostra que as DOSs calculadas com SCC-DFTB reproduzem todas as características obtidas com DFT/PBE; no entanto, a largura das bandas é cerca de 10% menor, como nos testes feitos com a α -alumina.

Em seguida, a estrutura superficial da gibbsita foi estudada por meio de diferentes modelos. Primeiramente, foi construído um modelo bidimensional representando a superfície (001) da gibbsita (figura 4.1c-d). Esse modelo é obtido pela remoção de uma lamela completa da estrutura total da gibbsita, o que resulta em lamelas empilhadas a uma distância de aproximadamente 6 Å, grande o suficiente para garantir que a densidade eletrônica entre as lamelas seja inferior a $10^{-7} e^{-\text{Å}^{-3}}$, o que significa que não há interação significativa entre as lamelas. É importante notar que esse modelo mantém a estequiometria $\text{Al}(\text{OH})_3$. Os parâmetros geométricos (tabela 4.4) e as densidades de estado (figura 4.3) calculados por DFT/PBE e SCC-DFTB mostram ótimo acordo entre si. Uma vez que as lamelas da gibbsita interagem entre si apenas

Tabela 4.4: Distâncias interatômicas médias (em Å) obtidas para os modelos de superfície da gibbsita.

	Lamela		Faixa		<i>Cluster</i>	
	DFT/PBE	DFTB	DFT/PBE	DFTB	DFT/PBE	DFTB
Al–Al	2,94	2,91	2,98	2,97	2,99	2,99
Al–O	1,92	1,90	1,89	1,89	1,88	1,88
O–H	0,98	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96

por meio de ligações de hidrogênio, a **DOS** do sólido é bastante semelhante à da lamela isolada.

Foi demonstrado experimentalmente que a superfície (001) da gibbsita é, na verdade, inerte a reações químicas [97, 99]. A grande semelhança entre as **DOSs** obtidas para a gibbsita e a lamela isolada comprovam que não há interações fortes entre as lamelas que compõem o cristal. Assim, o segundo modelo foi construído a partir do modelo de lamela, removendo-se grupos $\text{Al}(\text{OH})_3$ apropriados, resultando em estrutura em uma faixa de hidróxido de alumínio (figura 4.1e). Nesse modelo não há diferença entre as faces (100) e (110).

No modelo de faixa a estequiometria do cristal ainda é mantida, mas alguns átomos de Al são pentacoordenados e carregam grupos hidroxila terminais. Esses grupos terminais – inexistentes na superfície (001) – são os responsáveis pela reatividade superficial da gibbsita.

O último modelo superficial (figura 4.1f) é um modelo de *cluster* semelhante aos usados no capítulo 3, mas com fórmula $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}$, que mantém a estequiometria da gibbsita. Nesse modelo todos os átomos de alumínio são pentacoordenados e carregam um grupo hidroxila.

Os parâmetros geométricos calculados para os modelos de faixa e de *cluster*, tanto por **DFT/PBE** quanto por **SCC-DFTB** (tabela 4.4), são bem semelhantes aos obtidos para a estrutura cristalina da gibbsita (tabela 4.3), exceto pelas distâncias Al–Al, que são 2% maiores. Essa diferença foi atribuída à presença dos alumínios pentacoordenados, inexistentes na estrutura cristalina.

Dois estados adicionais (estados intrínsecos) aparecem nas **DOSs** dos modelos de faixa e de *cluster*. Esses estados podem ser verificados projetando-se essas **DOSs** nos átomos de oxigênio (figura 4.3). Constata-se que os estados $2s$ e $2p$ dos oxigênios das hidroxilas terminais são deslocados cerca de 1 eV acima dos mesmos estados das hidroxilas em ponte. Esses estados intrínsecos são mais evidentes no modelo de *cluster*, em que a proporção de grupos

Tabela 4.5: Cargas atômicas de Mulliken (em u.a.) calculadas com o método SCC-DFTB para a gibbsita e seus modelos de superfície.

	Gibbsita	Lamela	Faixa	<i>Cluster</i>
Al	0,53	0,51	0,51	–
Al 5-coord.	–	–	0,58	0,59
O	-0,44	-0,43	-0,41	-0,40
O terminal	–	–	-0,61	-0,60
H	0,26	0,26	0,26	0,26
H terminal	–	–	0,28	0,28

hidroxila terminais é maior. Portanto, para que as propriedades eletrônicas da gibbsita possam ser descritas por modelos de *clusters*, estes deverão ser bem maiores que os utilizados neste estudo, podendo conter mais de uma centena de átomos. No entanto, é importante notar o ótimo acordo entre os resultados obtidos por **DFT/PBE** e **SCC-DFTB**.

O efeito da superfície também pode ser observado nas cargas atômicas de Mulliken, calculadas com o método **SCC-DFTB** e mostradas na tabela 4.5. As cargas dos átomos de Al pentacoordenados são mais pronunciadas, o que pode ser interpretado como um aumento do caráter básico. Esse resultado está em acordo com o trabalho de Hiemstra et al. [97], em que se observou um decréscimo da afinidade por prótons associado ao aumento da área relativa da superfície (001) da gibbsita – sem Al pentacoordenado. Esses autores também mostraram que, exceto pela superfície (001), todas as superfícies da gibbsita encontram-se protonadas quando expostas a meios aquosos com pH inferior a aproximadamente 7,5.

4.4 Considerações finais

Este estudo apresenta uma importante base para estudos sobre a adsorção do arsênio em gibbsita. Modelos periódicos são freqüentemente inapropriados para esse tipo de estudo, pois requerem o uso de supercelas grandes para que interações laterais espúrias entre os adsorvatos possam ser evitadas. Os modelos periódicos de superfície estudados neste trabalho fornecem valores de referência para a geometria e **DOS**, que deveriam estar presentes em modelos de *clusters* adequados. O modelo de *cluster*, por outro lado, possui apenas átomos de alumínio pentacoordenados, de modo que grande parte dos estados eletrônicos do sólido não está presente. A presença de fortes efeitos de polarização presentes na gibbsita e no ambiente a que o sólido esteja exposto

também são importantes nesse tipo de simulação.

De qualquer forma, o esquema **SCC-DFTB** possibilita a realização de cálculos com modelos estruturais relativamente grandes, o que já representa um grande avanço. O excelente desempenho desse método, em comparação com os cálculos **DFT/PBE**, é encorajador e indicativo de que o método é apropriado para o estudo de processos de adsorção em minerais como a gibbsita.

O presente estudo mostra que as principais características da estrutura eletrônica da gibbsita se alteram significativamente quando se reduz o modelo a um *cluster* finito. É importante notar que o *cluster* $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}$ apresenta estados de valência significativamente diferentes dos apresentados no modelo de lamela, uma vez que todos os átomos de alumínio do *cluster* são pentacoordenados e carregam um grupo hidroxila terminal.

Finalmente, esse estudo mostra que o método **SCC-DFTB** é capaz de descrever a estrutura geométrica da gibbsita e dos modelos de superfície tão bem quanto o método **DFT/PBE**. No que diz respeito às estruturas eletrônicas dos modelos, ambos os métodos descreveram os mesmos perfis de bandas.

Capítulo 5

Modelagem da adsorção de As(III) em gibbsita através de cálculos SCC-DFTB

5.1 Introdução

No capítulo 3 modelos de *clusters* foram utilizados juntamente com cálculos DFT para estudar a adsorção do ácido arsenoso sobre a gibbsita. Os resultados obtidos apontaram para um processo de adsorção não-dissociativo, em que grupos aquo coordenados à superfície da gibbsita eram substituídos por moléculas de H_3AsO_3 sem que nenhuma ligação desta espécie fosse quebrada. Entretanto, foram usados modelos de *clusters* pequenos, em que o efeito das interações de longa distância eram totalmente negligenciados. Além disso, modelos diferentes foram usados para cada mecanismo, não permitindo qualquer comparação entre os parâmetros energéticos.

Neste capítulo, um novo estudo da adsorção do As(III) em gibbsita é apresentado. O estudo foi realizado com o método SCC-DFTB, e se divide em duas partes: a primeira, usando-se um modelo de *cluster*, com o objetivo de comparar os resultados com aqueles do capítulo 3; a segunda, usando-se modelos com condições de contorno periódicas (PBC), a fim de se verificar o efeito das interações de longa distância sobre os adsorvatos.

Em ambas as partes deste estudo, os complexos de adsorção foram construídos de modo que tivessem a mesma estequiometria, permitindo a comparação direta entre as energias a fim de se estimar o complexo mais energeticamente favorável.

Tabela 5.1: Energia total em função do número de pontos k para o modelo periódico de superfície da gibbsita. Como a estrutura não é periódica na direção b , apenas 1 ponto foi definido nessa direção.

Malha ($a \times b \times c$)	$E_{\text{tot}} / \text{u.a.}$
$1 \times 1 \times 1$	-378,6217
$2 \times 1 \times 2$	-378,6252
$4 \times 1 \times 4$	-378,6252
$6 \times 1 \times 6$	-378,6252

5.2 Abordagem computacional

Os cálculos foram realizados pelo método **SCC-DFTB**, conforme implementado no programa DFTB+ [55]. As geometrias de todas as estruturas foram otimizadas através de um procedimento em duas etapas. Na primeira, foi utilizado o método de **MD** com o algoritmo de integração velocity Verlet [51] e o termostato de Andersen [52] com passo temporal de 0,5 fs; inicialmente foi imposto um regime de resfriamento exponencial de 300 para 0 K em 5 ps; em seguida a temperatura de 0 K foi imposta por um período de 3 ps. Na segunda etapa da otimização, após o resfriamento pela simulação de **MD**, as estruturas foram relaxadas através do algoritmo do gradiente conjugado, estabelecendo-se como critério de convergência o valor quadrático médio (**RMS**) máximo de $3 \cdot 10^{-4}$ u.a. para as forças atômicas.

No caso das estruturas com **PBC**, a aproximação do ponto Γ foi utilizada na otimização de geometria, uma vez que os resultados apresentados no capítulo 4 mostraram que essa aproximação é adequada para as geometrias dos modelos de gibbsita. Contudo, para o cálculo das energias das estruturas otimizadas, a amostragem da zona de Brillouin irreduzível (**IBZ**) foi feita através de um conjunto de pontos k gerado pelo procedimento de Monkhorst e Pack [107, 108]. Teste de convergência da energia total da cela do modelo de superfície mostra que uma malha de $2 \times 1 \times 2$ pontos k é suficiente para o cálculo das energias, conforme mostra a tabela 5.1.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Modelos de *clusters* dos complexos de adsorção de As(III)

Os complexos de adsorção tanto do mecanismo ácido-base de Arrhenius quanto do mecanismo não-dissociativo foram construídos com base no modelo de *cluster* mostrado na figura 3.3 (p. 39). Os mesmos modos de coordenação – *mm*, *mb*, *bm* e *bb* – foram estudados, porém com estruturas ligeiramente diferentes, de modo que todos os modelos, em ambos os mecanismos, tivessem a mesma estequiometria. Para que isso possa ser feito, é necessário assumir que grupos OH terminais e H₂O coordenados à superfície possam migrar de um átomo de alumínio para outro. Assim, um centro Al pode ter dois grupos hidroxila terminais ou dois grupos aquo, conforme necessário para a construção do complexo de adsorção, como pode ser observado na figura 5.1. Deve-se observar também que todos os complexos podem ser construídos com base apenas em dois átomos de alumínio vizinhos e seus grupos de coordenação. A estequiometria é importante porque permite que os complexos de adsorção sejam comparados diretamente, sem a necessidade de se considerar parâmetros do *cluster* sem o adsorvato.

Embora dados experimentais mostrem que as superfícies ativas da gibb-sita encontram-se positivamente carregada [97, 98, 99], optou-se por construir os complexos de adsorção com carga elétrica neutra. A escolha se justifica pelo fato de modelos eletricamente carregados não serem bem descritos pelo método DFTB. Além disso, no caso real, a carga elétrica total é equilibrada pela presença de íons negativos em solução, ou mesmo fisicamente adsorvidos à superfície, e que não podem ser incluídos de maneira eficiente nos modelos teóricos; assim, espera-se que modelos neutros sejam mais realísticos. As estruturas iniciais dos complexos de adsorção no *cluster* são mostradas na figura 5.1.

Na tabela 5.2 são apresentadas as energias relativas e as distâncias interatômicas obtidas por SCC-DFTB para os complexos de adsorção otimizados. Verifica-se que o complexo bidentado-binuclear do mecanismo ácido-base (*bb-ab*) aparece como o mais energeticamente favorável; contudo, a diferença em energia para os complexos *bb-nd* e *mm-ab* é inferior a 10 kcal mol⁻¹, o que impossibilita concluir qual complexo é, de fato, mais energeticamente favorável. Por outro lado, os resultados excluem os complexos bidentados-

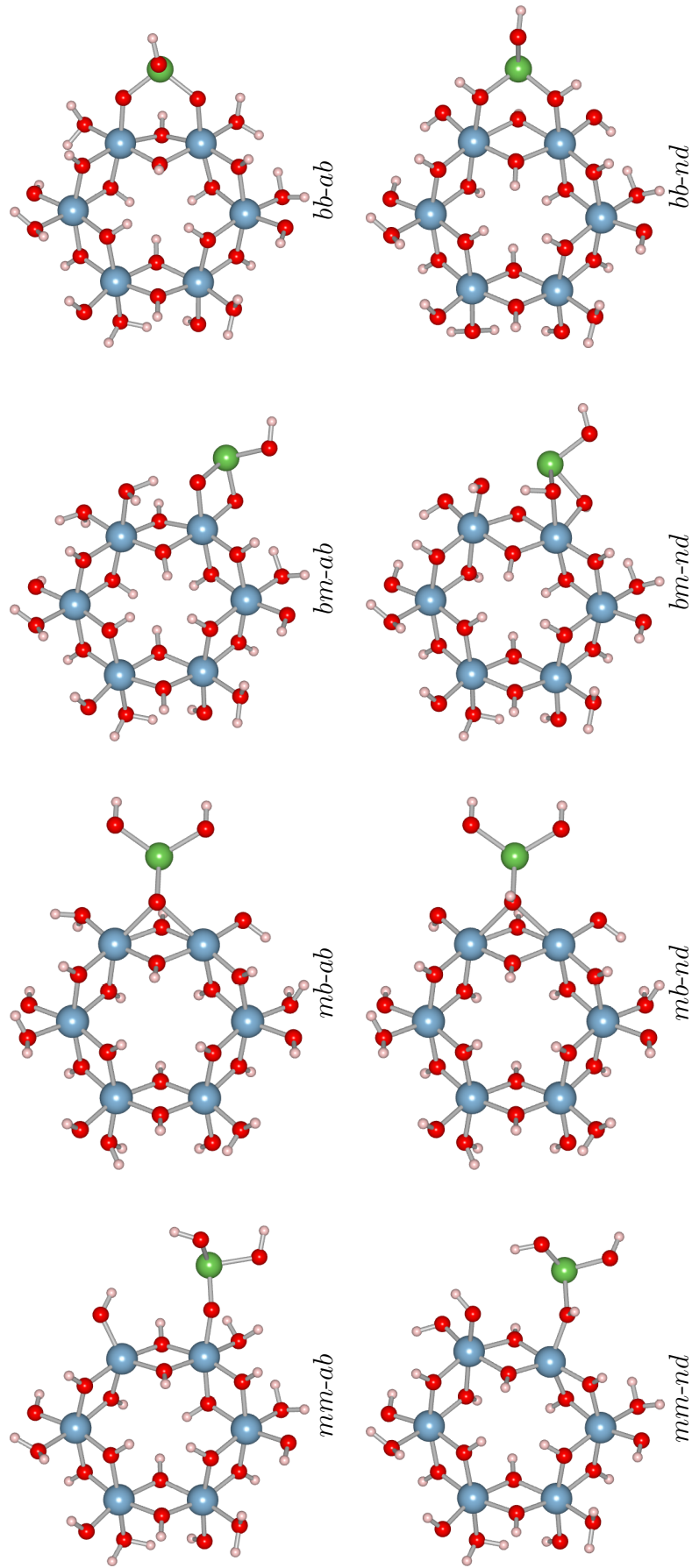


Figura 5.1: Modelos de adsorção de As(III) no *cluster* $Al_6(OH)_{18}(H_2O)_6$ pelos mecanismos ácido-base de Arrhenius (*ab*) e não-dissociativo (*nd*). Os elementos As, Al, O e H são representados em verde, azul, vermelho e rosa, respectivamente.

mononucleares de ambos os mecanismos, pois as energias relativas são superiores a 30 kcal mol^{-1} . As energias de adsorção mostradas no capítulo 3 também mostram o complexo *bm* como o menos favorável, especialmente no caso do mecanismo ácido-base (tabelas 3.1 e 3.2). Contudo, as energias calculadas no capítulo 3 têm valores mais próximos entre si que as obtidas neste trabalho.

Com relação aos parâmetros geométricos, o complexo *bb-ab*, de menor energia, superestima a distância As–Al experimental em mais de $0,2 \text{ \AA}$, ao passo que o complexo *bb-nd* descreve bem esse parâmetro. Todos os complexos descrevem de forma satisfatória a distância As–O, especialmente se for considerado que essa distância é a mais sujeita a variações devido à presença de diferentes ligações As–O no adsorvato. Assim, o complexo *bb-nd* é o que melhor descreve os resultados de EXAFS. Entretanto, esse resultado não está em acordo com os resultados obtidos previamente pela DFT (tabela 3.2), que mostram a coordenação *bm-nd* como a que melhor descreve as distâncias experimentais.

A fim de se investigar o desacordo entre os resultados do capítulo 3 e os obtidos por SCC-DFTB, os complexos *bb* e *bm* de ambos os mecanismos também foram otimizados, utilizando-se os funcionais DFT BP86 [75, 76, 77] e PBE [30, 31], com conjuntos de funções de base DZVP e TZVP, conforme implementado no programa deMon [32]. Os resultados obtidos por DFT também constam da tabela 5.2, e mostram resultados muito semelhantes entre os funcionais e conjuntos de funções de base utilizados. O complexo *bb-nd* não é estável, convergindo para um complexo *mm-nd* que é, de fato, o mais energeticamente favorável entre os quatro – exceto no caso PBE/TZVP – e não é estável no método SCC-DFTB. Contudo, a diferença de energia entre os complexos *bb-ab* e *bb-nd* é de, no máximo, $4,42 \text{ kcal mol}^{-1}$. As geometrias dos complexos *bm-ab* e *bb-ab* estão em ótimo acordo com as obtidas por SCC-DFTB, entretanto a distância As–Al do complexo *bm-nd* torna-se próxima da distância experimental.

O fato de alguns complexos serem descritos de forma semelhante por ambos os métodos, ao passo que o complexo *bm-nd* mostra resultados diferentes para DFT pode ser interpretado como mais um indício de que os modelos de *clusters* sejam insuficientes para descrever a adsorção do As(III) em gibbsita. Como alguns complexos de adsorção respondem diferentemente aos métodos de cálculo, é possível que sofram maior influência de fatores como os efeitos de longa distância e do solvente.

Tabela 5.2: Energias relativas (em kcal mol⁻¹) e distâncias interatômicas dos adsorvatos (em Å) para os complexos de adsorção no modelo de *cluster* pelos mecanismos ácido-base de Arrhenius e não-dissociativo.

Complexo	E_{rel}	As–Al	As–O	Al–OAs
SCC-DFTB				
<i>mm-ab</i>	8,65	3,42	1,78	1,86
<i>mm-nd</i> [*]	0,92	3,15	1,86	1,92
<i>mb-ab</i> [†]	—	—	—	—
<i>mb-nd</i> [‡]	—	—	—	—
<i>bm-ab</i>	31,37	2,74	1,80	1,91
<i>bm-nd</i>	36,11	2,73	1,87	1,94
<i>bb-ab</i>	0,00	3,27	1,77	1,85
<i>bb-nd</i>	5,00	3,07	1,84	1,93
BP86/DZVP				
<i>bm-ab</i>	12,37	2,74	1,84	1,94
<i>bm-nd</i> [§]	15,45	2,93	1,84	2,03
<i>bb-ab</i>	4,42	3,25	1,84	1,87
<i>bb-nd</i> [¶]	0,00	3,33	1,86	2,02
BP86/TZVP				
<i>bm-ab</i>	11,28	2,73	1,83	1,94
<i>bm-nd</i> [§]	13,79	2,92	1,84	2,02
<i>bb-ab</i>	4,42	3,26	1,83	1,86
<i>bb-nd</i> [¶]	0,00	3,33	1,86	2,01
PBE/DZVP				
<i>bm-ab</i>	9,78	2,73	1,84	1,94
<i>bm-nd</i> [§]	12,81	2,92	1,84	2,03
<i>bb-ab</i>	1,72	3,25	1,84	1,86
<i>bb-nd</i> [¶]	0,00	3,32	1,85	2,00
PBE/TZVP				
<i>bm-ab</i>	11,56	2,73	1,83	1,94
<i>bm-nd</i> [§]	14,35	2,91	1,84	2,03
<i>bb-ab</i>	0,00	3,24	1,83	1,86
<i>bb-nd</i> [¶]	1,00	3,32	1,85	2,00
EXAFS	—	$3,00 \pm 0,05$	$1,78 \pm 0,05$	—

*Complexo permanece *mm-nd*, mas com geometria tendendo para *bm*.

†Complexo converge para um tipo de *mm-ab*.

‡O adsorvato parece dissociar-se do *cluster*.

§Uma das pontes Al–OH–As converge para Al–O–As.

¶Complexo converge para *mm-nd*.

||Referência [96].

Tabela 5.3: Parâmetros de cela e distâncias interatômicas calculados para o cristal de gibbsita.

	SCC-DFTB	Empírico*	DFT/GGA [†]	Expt. [‡]
$a/\text{Å}$	9,073	8,810	8,765	8,684
$b/\text{Å}$	5,306	4,990	5,083	5,078
$c/\text{Å}$	10,172	9,790	9,594	9,736
$\beta/^\circ$	94,54	95,95	92,63	94,54
Vol./Å ³	488,2	428,1	427,0	428,0
Al-Al/Å	3,04	—	2,93	2,91
Al-O/Å	1,90	—	1,93	1,90

*Referência [102].

[†]Referência [104].

[‡]Referência [86].

5.3.2 Modelos periódicos dos complexos de adsorção de As(III)

Com o objetivo de incluir os efeitos de longa distância, os complexos de adsorção foram estudados também por um modelo periódico de superfície, baseado na geometria otimizada da gibbsita.

A otimização da gibbsita foi realizada partindo-se da estrutura cristalográfica experimental [86]. Os parâmetros de cela a , b e c foram incrementados proporcionalmente e, para cada incremento, o relaxamento total da estrutura foi realizado conforme descrito na seção 5.2, até que a estrutura de menor energia fosse encontrada. Os parâmetros de cela obtidos são comparados na tabela 5.3 com os resultados obtidos por outros autores.

Embora os parâmetros de cela obtidos sejam um pouco maiores que os experimentais, as distâncias interatômicas da estrutura otimizada estão em bom acordo com os valores da cela experimental [86] e com os valores apresentados no capítulo 4. De qualquer forma, a diferença entre os parâmetros calculados e os experimentais é de cerca de 4% apenas.

O modelo periódico de superfície foi construído a partir da cela unitária da gibbsita otimizada, truncada no plano (010). Esse plano foi escolhido por permitir uma manipulação mais simples da geometria e dos sítios de adsorção. Além disso, diferentes planos ofereceriam superfícies muito semelhantes. A figura 5.2 mostra os complexos $bb-nd$, $bb-ab$ e $bm-nd$ construídos a partir do modelo periódico de superfície. A supercela do modelo de superfície tem a mesma simetria da cela unitária da gibbsita, mas com as seguintes dimensões: $a = 9,073 \text{ Å}$, $b = 130,27 \text{ Å}$, $c = 10,172 \text{ Å}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 94,54^\circ$ e

Tabela 5.4: Energias relativas (em kcal mol⁻¹) e distâncias interatômicas dos adsorvatos (em Å) para os complexos de adsorção no modelo periódico pelos mecanismos ácido-base de Arrhenius e não-dissociativo.

Complexo	E_{rel}	As–Al	As–O	Al–OAs
<i>mm-ab</i>	35,58	3,42	1,78	1,72
<i>mm-nd</i>	24,63	3,15	1,86	1,91
<i>mb-ab</i> *	—	—	—	—
<i>mb-nd</i> †	—	—	—	—
<i>bm-ab</i>	22,44	2,74	1,81	1,93
<i>bm-nd</i>	8,01	3,05	1,96	1,93
<i>bb-ab</i>	2,51	3,27	1,78	1,85
<i>bb-nd</i>	0,00	3,54	1,89	1,94
EXAFS‡	—	$3,00 \pm 0,05$	$1,78 \pm 0,05$	—

*Complexo converge para coordenação *mm-ab*.

†Complexo converge para coordenação *mm-nd*.

‡Referência [96].

$\gamma = 90,00^\circ$. A superfície é periódica ao longo dos eixos *a* e *c* e tem cerca de 20 Å de espessura. Nas representações no espaço cartesiano a superfície foi alinhada ao plano definido pelos eixos *x* e *y*. Todos os modos de coordenação usados com o modelo de *cluster* na seção anterior foram construídos também para o modelo periódico, adicionando-se o adsorvato acima e abaixo do bloco da gibbsita, a fim de se minimizar o surgimento de momentos de dipolo artificiais.

As energias relativas e distâncias interatômicas obtidas para os modelos periódicos são apresentados na tabela 5.4. Os complexos *bb* de ambos os mecanismos aparecem como os mais favoráveis energeticamente, com praticamente a mesma energia. No entanto, a energia do complexo *bm-nd* é cerca de apenas 8 kcal mol⁻¹ mais alta que a do complexo *bb-nd* e não pode ser descartado. A energia relativa do complexo *mm-ab* torna-se consideravelmente mais alta que no modelo de *cluster*. O complexo *mm-nd* agora é estável, porém com energia relativa de 24,63 kcal mol⁻¹, o que o torna improvável.

Quanto à geometria, as distâncias interatômicas sofrem pouca modificação, exceto pelos complexos bidentados do mecanismo não-dissociativo. Agora o complexo *bb-nd* superestima a distância As–Al experimental, ao passo que o complexo *bm-nd* descreve bem os resultados de EXAFS, conforme mostrado pelos cálculos com DFT.

Verifica-se, portanto, que as interações de longa distância influenciam tanto a energia como a geometria dos adsorvatos. Os parâmetros energéticos não são suficientes para determinar o complexo de adsorção preferencial, mas

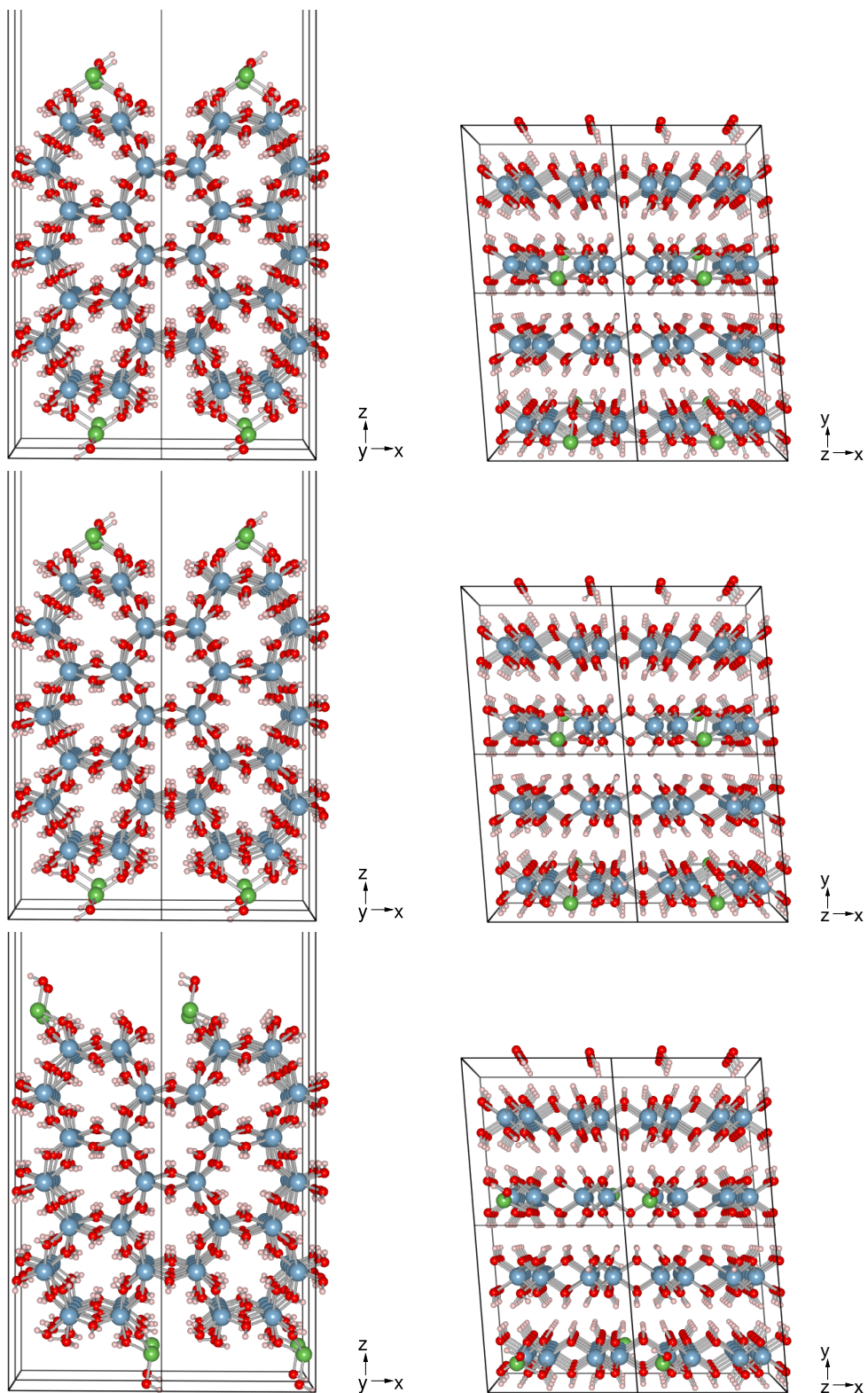


Figura 5.2: Modelos periódicos dos complexos de adsorção *bb-nd* (acima), *bb-ab* (centro) e *bm-nd* (abaixo) do As(III) em gibbsita. As, Al, O e H são representados em verde, azul, vermelho e rosa, respectivamente.

a inclusão das interações de longa distância através de modelos periódicos, e os parâmetros geométricos calculados por **SCC-DFTB** indicam, novamente, que o mecanismo não-dissociativo pode ser o mecanismo preferencial, levando a formação do complexo bidentado-mononuclear.

5.4 Considerações finais

Nesta etapa do trabalho os complexos de adsorção de H_3AsO_3 obtidos através dos mecanismos de adsorção ácido-base de Arrhenius e não-dissociativo (*vide* capítulo 3) foram modelados com o uso do método **SCC-DFTB** e modelos de *clusters* e periódicos. Cálculos adicionais usando o funcionais **DFT** também foram realizados para alguns complexos do modelo de *cluster*.

Os resultados obtidos para os complexos do modelo de *cluster* mostram que os adsorvatos se comportam de modo diferente quando se usam diferentes métodos de cálculo, indicando que o modelo de *cluster* é, possivelmente, inadequado para descrever a adsorção do As(III) em gibbsita. Essa diferença também poderia ser atribuída a falhas do método **SCC-DFTB**, porém os resultados apresentados nos capítulos anteriores mostram que o método é confiável.

Os dados resultantes dos cálculos com as estruturas periódicas evidenciam que as interações de longa distância de fato provocam modificações tanto na energia quanto nos parâmetros geométricos dos adsorvatos, estabilizando o complexo *bm-nd*, o único que reproduz de maneira satisfatória as distâncias interatômicas medidas experimentalmente por **EXAFS**. A energia relativa obtida para o complexo *bm-nd* é de $8,01 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que o coloca como um dos complexos energeticamente favoráveis.

Também verifica-se que a geometria dos complexos formados pelo mecanismo ácido-base de Arrhenius não sofre influência significativa dos efeitos de longa distância, o que não é verdade no caso do mecanismo não-dissociativo. Contudo, as interações de longa distância provocam mudanças na energia relativa de complexos de ambos os mecanismos.

Portanto, os resultados mostrados neste capítulo reforçam as conclusões obtidas anteriormente, apontando para a formação de um complexo de adsorção bidentado-mononuclear, formado através do mecanismo não-dissociativo. Os resultados também mostram que as interações de longa distância da fase sólida desempenham papel importante na formação e estabilização dos complexos de adsorção. Espera-se, portanto, que o solvente também exerça forte

influência nesse processo. Assim, a construção de modelos que incluam explicitamente as interações com o solvente mostra-se necessária para que a adsorção do As(III) na gibbsita em meio aquoso seja totalmente compreendida.

Capítulo 6

Dinâmica molecular da interface gibbsita/água: uma abordagem mecânico-quântica

6.1 Introdução

Os resultados discutidos nos capítulos anteriores mostram que o método **SCC-DFTB** é apropriado para o estudo da adsorção do H_3AsO_3 em gibbsita, sendo capaz de descrever satisfatoriamente tanto a geometria quanto a estrutura eletrônica das espécies químicas. No entanto, os modelos utilizados para a superfície da gibbsita e para os complexos de adsorção têm se mostrado incompletos, pois não permitem conciliar os parâmetros energéticos da reação de adsorção com as distâncias interatômicas obtidas experimentalmente por EXAFS [96]. Assim, questões a respeito dos efeitos de longa distância do sólido e do solvente são sempre levantadas.

O solvente água tem um papel preponderante nas reações químicas preenchendo os sítios vazios dos centros metálicos, facilitando a difusão de íons, doando e recebendo prótons e atuando como ácido ou base de Lewis. Tem-se mostrado que o solvente deve ser visto como um reagente ativo nos processos químicos relacionados a hidrólise e formação de compostos de metais [111, 112, 113].

Na superfície da gibbsita, em que os átomos de Al estão coordenados por grupos OH e H_2O [98, 97], é de se esperar que o solvente tenha uma participação ainda mais importante. Apesar de suma importância para a compreensão de processos de interesse ambiental, a investigação da influência do solvente

na superfície da gibbsita permanece ainda por ser realizada. Com o objetivo de preencher essa lacuna, decidimos colocar algum esforço na construção de um modelo mais complexo, que inclua não só os efeitos de longa distância da fase sólida, mas também o efeito do solvente sobre os sítios de adsorção.

Neste capítulo é apresentado o estudo da dinâmica molecular (**MD**) do sistema gibbsita/água utilizando-se o método **SCC-DFTB**, o que permite que a estrutura eletrônica seja explicitamente tratada durante a simulação. A inclusão da estrutura eletrônica permite calcular efeitos de polarização eletrônica, e observar a quebra e formação de ligações químicas entre as espécies. O método **SCC-DFTB** oferece ainda a vantagem de ser um método bastante rápido, como discutido anteriormente, porém com precisão satisfatória, sem empregar parâmetros empíricos.

O objetivo principal nesta etapa do trabalho é obter um modelo capaz de reunir todos os fatores que parecem influenciar diretamente na adsorção do arsênio na superfície da gibbsita. O modelo apresentado reúne os efeitos da estrutura periódica da gibbsita, o efeito do solvente, os grupos aquo superficiais, além de efeitos dinâmicos. Além disso, o modelo foi concebido de forma a permitir a construção de complexos de adsorção que possam ser diretamente comparados entre si, como mostrado no capítulo 5.

6.2 Abordagem computacional

Nesta etapa a interface gibbsita/água foi simulada através de **MD** com o hamiltoniano **SCC-DFTB** usando-se o pacote deMon [32]. Os cálculos foram realizados usando **PBC**, com uma supercela contendo 164 átomos na fase sólida e 35 moléculas de água na fase líquida. A fase sólida consiste de um bloco periódico de aproximadamente 14 Å de espessura, construída a partir das coordenadas cristalográficas experimentais da gibbsita [86]. Uma descrição mais detalhada do modelo é dada na seção 6.3.1.

A simulação foi realizada no ensemble canônico (NVT) por 101,25 ps, após um tempo de equilibração de cerca de 25 ps, quando a média temporal da temperatura passou a ser constante. As trajetórias foram geradas com o algoritmo *velocity Verlet* [51], usando-se um passo temporal de 0,25 fs. O controle da temperatura foi feito com o termostato de Berendsen (equação 2.82), usando-se $T_0 = 300$ K e $\tau = 0,1$ ps. A temperatura média obtida na simulação foi de 304 ± 10 K.

A trajetória da fase líquida foi analisada pelo perfil de densidade local

(LDP), que dá a média temporal da massa por unidade de volume em função da distância z do plano central do bloco de gibbsita. As configurações foram analisadas a cada 10 fs, totalizando 10125 configurações na análise do LDP.

Os gráficos de DOS da fase sólida foram gerados pela combinação linear de funções gaussianas com larguras de 0,1 eV, centradas nas médias temporais dos autovalores, calculados com o programa Dylax [54]. As curvas foram deslocadas para que a energia de Fermi tivesse valor zero. Nessa análise foram consideradas 51 configurações, tomadas em intervalos de 2 ps.

Para fins de comparação, foi preparada uma supercelas para o modelo de superfície sem a fase líquida. A geometria da estrutura em vácuo foi otimizada usando-se SCC-DFTB e o algoritmo do gradiente conjugado até que o RMS das forças fosse $3 \cdot 10^{-4}$ u.a. ou menos.

Em todos os cálculos a aproximação do ponto Γ foi utilizada, uma vez que o programa deMon ainda não conta com a possibilidade de usar um número maior de pontos k . De qualquer forma, os resultados apresentados no capítulo 4 demonstram que essa aproximação é suficiente para a descrição eletrônica do sistema com razoável precisão.

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Modelo de superfície

Segundo os resultados apresentados no capítulo 3, o mecanismo não-dissociativo (equação 3.6) é o que melhor descreve a adsorção do As(III) na superfície da gibbsita na faixa de pH observada em águas naturais. Portanto, o modelo utilizado para a simulação de MD foi concebido para possibilitar a construção posterior dos quatro complexos de adsorção de As(III) apresentados no capítulo 3.

Como os modelos de *clusters* apresentados são mais simples – e portanto menos representativos – a adição de grupos aquo, necessários no mecanismo não-dissociativo, é relativamente simples. Contudo, quando se trata de um modelo de superfície periódico é importante saber quais são as superfícies quimicamente ativas do mineral. Diferentes autores [97, 98, 99] demonstram que a face dominante da gibbsita, (001), é a única face quimicamente inerte. Isso ocorre porque a face (001) da gibbsita é composta de grupos OH ligados em ponte entre dois átomos de alumínio, o que torna essas hidroxilas bastante estáveis, ao passo que nas demais faces, há grupos OH terminais passíveis de

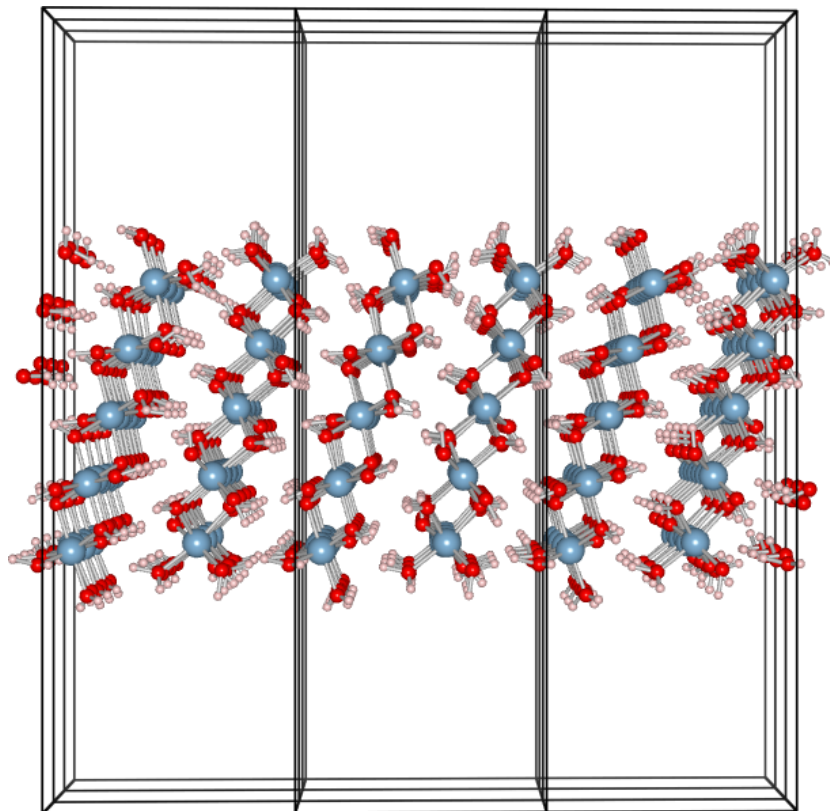


Figura 6.1: Modelo periódico da superfície da gibbsita, com grupos aquo e hidroxila terminais. Al, O e H são representados em azul, vermelho e rosa.

protonação, o que dá origem a grupos aquo na faixa de pH de águas naturais. Portanto, qualquer face da gibbsita seria reativa e capaz de adsorver o arsênio, exceto a face (001).

Portanto, optou-se por construir um modelo baseado na face (010). Isso foi feito retirando-se um bloco de aproximadamente 14 Å de espessura, truncado nos átomos de Al. A cada átomo de Al superficial foram adicionados um grupo hidroxila terminal e um grupo aquo, a fim de recuperar a geometria octaédrica dos Al e neutralizar a carga elétrica total da estrutura, resultando no modelo mostrado na figura 6.1. A geometria dessa estrutura foi otimizada segundo descrito na seção 6.2. Uma tentativa de usar um modelo sem grupos aquo e com alumínio pentacoordenados na superfície foi realizada, mas as águas da fase líquida se coordenaram prontamente a esses átomos de Al, restabelecendo a geometria octaédrica.

Em seguida, esse modelo foi inserido em uma caixa de moléculas de água, para que o efeito do meio aquoso sobre a superfície fosse simulado. Por simplicidade, optou-se por construir uma supercelas compatível com a simetria monoclinica da gibbsita, com as seguintes dimensões: $a = 8,684 \text{ \AA}$,

Tabela 6.1: Distâncias interatômicas médias (em Å) obtidas por SCC-DFTB/MD para os modelos de superfície da gibbsita.

	Expt.*	Sól./água	Sól./vácuo	Lamela [†]	Faixa [†]	Cluster [†]
Al–Al	2,91	3,02±0,03	3,01	2,91	2,97	2,99
Al–O	1,89	1,90±0,03	1,90	1,90	1,89	1,88
O–H	0,83	0,96±0,02	0,96	0,96	0,96	0,96
Al _s –OH ₂	—	1,93±0,03	1,94	—	—	—
Al _s –OH _t	—	1,88±0,03	1,87	—	—	—

*Cristal de gibbsita [86].

[†] *Vide* tabela 4.4, p. 54.

$b = 35,234$ Å, $c = 9,736$ Å, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 94,54^\circ$ e $\gamma = 90,00^\circ$. A superfície é periódica ao longo dos eixos cristalográficos a e c . As dimensões da supercelas foram estabelecidas para que fossem as menores possíveis, a fim de aumentar a velocidade do cálculo e, de acordo com os resultados apresentados no capítulo 4, são grandes o suficiente para que a gibbsita não interaja com sua própria imagem na direção b . Além disso, o modelo apresenta a vantagem de permitir a construção de diferentes complexos de adsorção de arsênio de modo simples.

Na tabela 6.1 as distâncias interatômicas obtidas na simulação são comparadas às distâncias obtidas no trabalho apresentado no capítulo 4 e às distâncias encontradas no modelo otimizado em vácuo. A primeira constatação importante é a de que a água não exerce influência sobre a geometria do modelo de bloco, pois os parâmetros geométricos são praticamente os mesmos com e sem água. Além disso, verifica-se que as distâncias Al–O e O–H são idênticas em todos os modelos. A maior diferença está nas distâncias Al–Al, que é maior no modelo de bloco. No entanto, é de se esperar que esse parâmetro varie mais facilmente, uma vez que não há ligação química entre os átomos de Al, o que permite maior variação da distância entre esses átomos sem grandes variações dos outros parâmetros geométricos. Assim, pode-se concluir que o novo modelo desenvolvido fornece uma descrição adequada das propriedades geométricas da superfície da gibbsita.

6.3.2 Estrutura eletrônica da superfície

A figura 6.2 mostra a DOS projetada nos átomos da gibbsita, ou seja, nos átomos da fase sólida. Comparando-se os modelos gibbsita/líquido e gibbsita/vácuo, verifica-se que a água não exerce influência significativa sobre a estrutura eletrônica da superfície, uma vez que as curvas são idênticas.

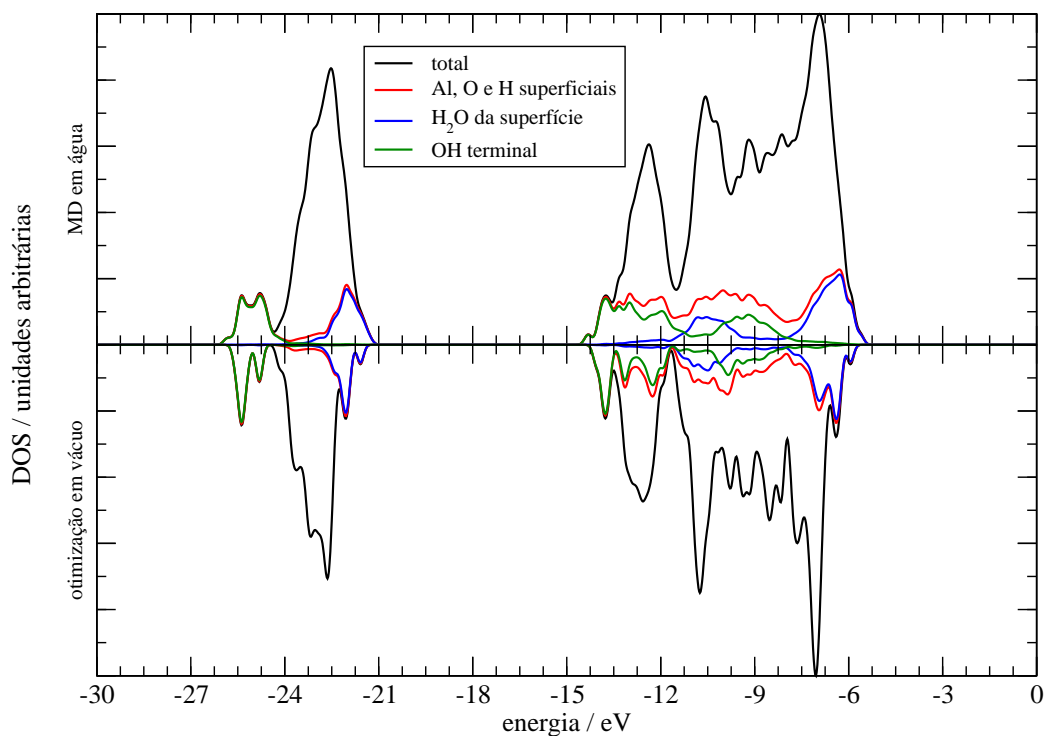


Figura 6.2: Densidades de estados eletrônicos (DOS) do modelo de superfície da gibbsita. Acima: médias temporais do modelo gibbsita/água; abaixo: curvas obtidas para o modelo superfície otimizado em vácuo.

Também observa-se o aparecimento de estados intrínsecos acima e abaixo das bandas de valência s e p . Esses estados intrínsecos são mais evidentes no modelo em vácuo porque trata-se apenas de uma geometria, ao passo que a curva para o modelo em água foi obtida da média de várias configurações da MD. A projeção da DOS nos grupos superficiais mostra que os estados que aparecem abaixo das bandas s e p devem-se totalmente aos grupos aquo, ao passo que os estados acima das bandas de valência referem-se aos grupos hidroxila terminais. Esses estados também foram observados nos modelos de faixa e de *cluster* do capítulo 4 (figura 4.3).

6.3.3 Perfil de densidade local da água

A figura 6.3 mostra o perfil de densidade local (LDP) da fase líquida em função da distância ao plano central do bloco de gibbsita. A curva pode ser dividida em três regiões, que podem ser entendidas como camadas de solvatação: um ombro de 5,2 a 7,2 Å, uma banda mais intensa com pico em 8,7 Å, e uma região entre 10,2 e 15,0 Å em que a curva oscila em torno de um valor de densidade médio de cerca de $0,6 \text{ g cm}^{-3}$.

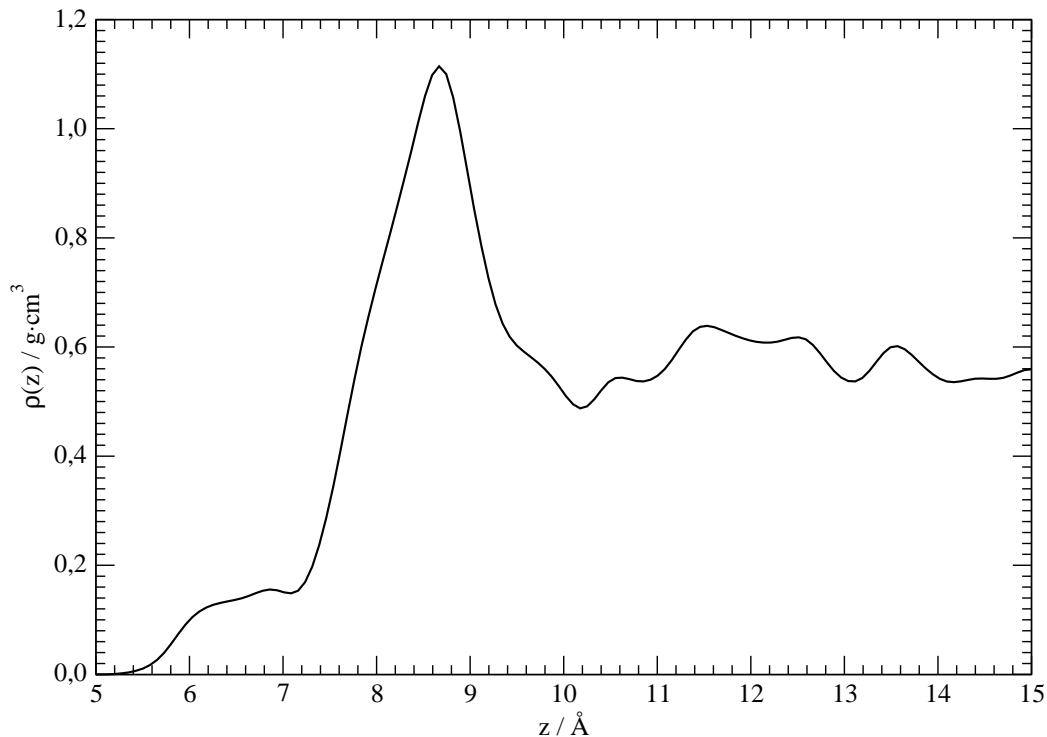


Figura 6.3: Perfil de densidade local para as moléculas da fase líquida, na interface gibbsita/água. O eixo z representa a distância do centro da lâmina de gibbsita aos átomos de oxigênio das moléculas de água.

O modelo de superfície adotado na simulação de MD não possui superfícies lisas; há pequenas cavidades que permitem a entrada de algumas moléculas de água que se posicionam na mesma região em que se encontram as hidroxilas terminais e os grupos aquo da superfície. Essa condição é melhor visualizada na figura 6.4(a), que mostra o bloco de gibbsita e as moléculas de água responsáveis pelo ombro observado na primeira parte do LDP. Essas moléculas de água encontram-se fortemente ligadas às hidroxilas terminais e aos grupos aquo por meio de ligações de hidrogênio e a densidade local está limitada pelo volume das cavidades na superfície. É possível inferir sobre a profundidade das cavidades, que é de cerca de 2 Å, ou seja, o intervalo de distância em que o ombro é definido.

A banda definida entre 5,2 a 7,2 Å deve-se a moléculas de água que também estabelecem ligações de hidrogênio com os grupos aquo e hidroxila da superfície e também entre si. Essas moléculas podem ser visualizadas na figura 6.4(b). Embora as moléculas de água não modifiquem a estrutura eletrônica da superfície da gibbsita, observa-se que solvatam fortemente os grupos superficiais e, portanto, devem exercer considerável influência nos processos de adsorção.

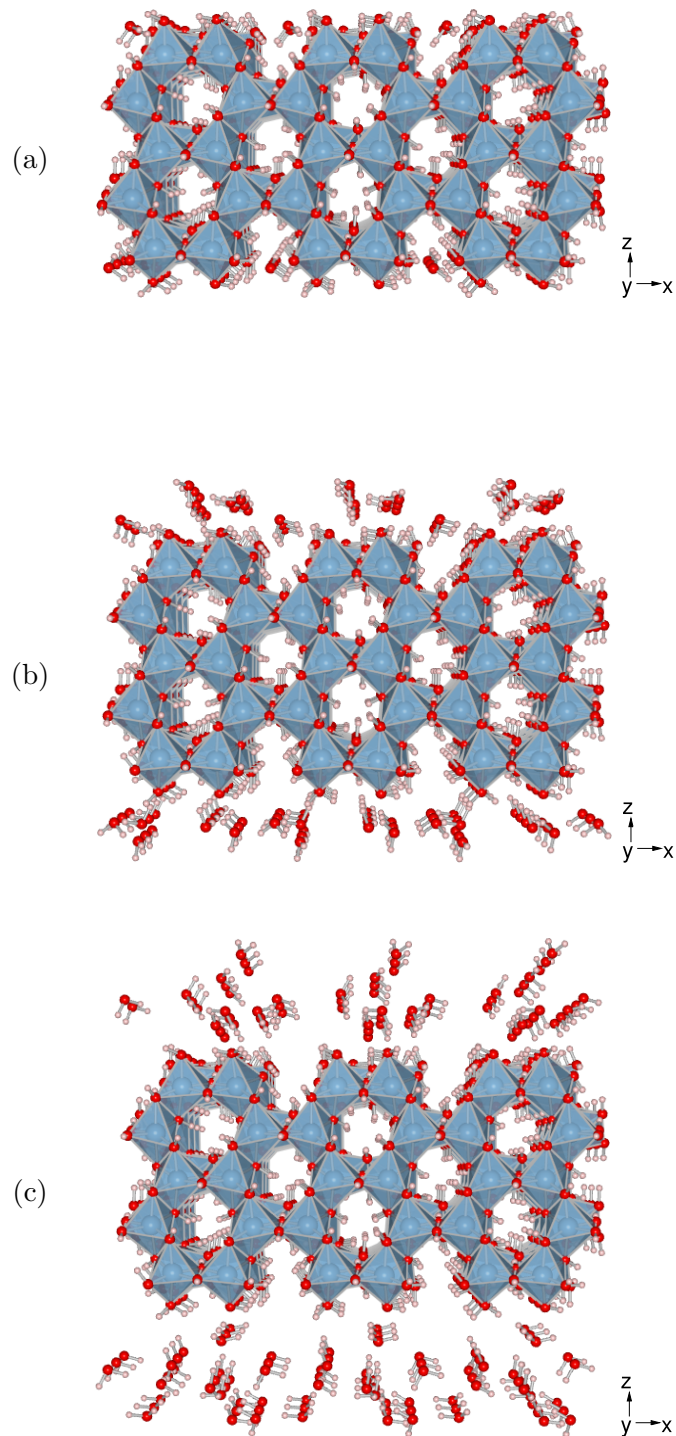


Figura 6.4: Disposição das moléculas de água segundo as regiões definidas pelo perfil de densidade local da fase líquida na interface gibbsita/água (figura 6.3). As moléculas de água são mostradas para as regiões: (a) $z = 5-7,2 \text{ \AA}$, (b) $z = 7,2-10,0 \text{ \AA}$ e (c) $z = 10,0-15,0 \text{ \AA}$. Al, O e H são mostrados em azul, vermelho e rosa.

Finalmente, a região a partir de 10,2 Å não mostra organização considerável das moléculas de água. No entanto, a figura 6.4(c) mostra que a água tende a formar aglomerados de moléculas, unidas por ligações de hidrogênio, o que é esperado, dada a alta polaridade da água. Essa região da curva também mostra que a densidade total da água no modelo utilizado é cerca de $0,6 \text{ g cm}^{-3}$, revelando uma falha na construção do modelo. A caixa de água utilizada na construção do modelo tinha o número de moléculas correto para simular a densidade da água em condições ambientes – aproximadamente $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ – mas, durante o processo de inserção da gibbsita dentro da caixa, foram removidas mais moléculas que o necessário. Um novo modelo está em fase de construção para que a densidade da água seja corrigida, contudo, acredita-se que os resultados não sofrerão alterações significativas.

6.4 Considerações finais

Neste capítulo foi apresentada a simulação de MD da interface gibbsita/água com o método SCC-DFTB, um método derivado da teoria do funcional de densidade (DFT) e que permite uma abordagem mecânico-quântica do sistema.

Comparação entre os gráficos de densidade de estados (DOS) do modelo em água e do modelo em vácuo mostra que a água não influencia significativamente na estrutura eletrônica do sólido. Esse comportamento era esperado, uma vez que a interação entre a superfície e águas se dá apenas por meio de ligações de hidrogênio. Além disso, a distribuição da densidade de estados (DOS) no modelo utilizado neste capítulo é comparável às apresentadas no capítulo 4, exceto pelo aparecimento de estados intrínsecos na parte inferior das bandas de valência *s* e *p*, gerados pelos grupos aquo.

Embora a água não modifique os estados eletrônicos do modelo de gibbsita, o perfil de densidade local (LDP) da fase líquida mostra que a água interage fortemente com os grupos aquo e hidroxila da superfície através de ligações de hidrogênio. Certamente essa forte interação influi nos processos de adsorção uma vez que o adsorvente teria que vencer a água de solvatação para chegar aos grupos reativos da superfície. As ligações de hidrogênio entre as espécies envolvidas na adsorção e as moléculas de água também podem explicar a dificuldade em se determinar o complexo de adsorção energeticamente favorecido; como trata-se de interações específicas, a energia de solvatação depende de cada espécie, o que torna necessário incluí-la explicitamente no

cálculo da energia total do processo.

O modelo desenvolvido mostra-se promissor para futuros estudos de dinâmica molecular (MD) de processos de adsorção na superfície da gibbsita. Além de descrever satisfatoriamente as propriedades geométricas e eletrônicas da gibbsita e sua superfície, o modelo permite que se desenvolvam complexos de adsorção tanto pelo mecanismo ácido-base de Arrhenius quanto pelo mecanismo não-dissociativo proposto no capítulo 3, uma vez que a superfície conta com hidroxilas terminais e com grupos aquo. Tanto os efeitos de longa distância do sólido quanto o efeito do solvente podem agora ser explicitamente incluídos na modelagem, através de uma abordagem mecânico-quântica. A abordagem pelo método SCC-DFTB/MD permite ainda a quebra e formação de ligações. Essa é uma limitação nos métodos de campo de força, comumente usados na simulação de MD e que apresentam custo computacional semelhante. Portanto, o uso do modelo proposto neste trabalho, aliado à simulação SCC-DFTB/MD, é uma importante alternativa para a compreensão definitiva da adsorção do As(III) em gibbsita.

Capítulo 7

Estudo da adsorção dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico em superfícies de corundum por cálculos DFTB¹

7.1 Introdução

Monocamadas auto-estruturadas (**SAMs**) de moléculas orgânicas em superfícies metálicas têm sido intensivamente estudadas por causa de sua potencial aplicação como revestimentos anticorrosivos, sensores eletrônicos, semicondutores, agentes adesivos etc. [114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, por exemplo]. Os ácidos organofosfônicos formam uma classe importante de **SAMs**, robustas e bem ancoradas em uma vasta gama de superfícies metálicas.

As superfícies de metais consistem, em geral, de uma camada natural de óxido. No caso do alumínio, essa camada é composta majoritariamente de alumina amorfa, que em condições ambientes ou úmidas reage com água, produzindo um filme hidroxilado [122]. A maior parte desse filme é composta de pseudoboehmita, uma modificação da boehmita (γ -AlOOH) com água intercalada entre as camadas. Contudo, cristais fracamente ligados de bayerita – β -Al(OH)₃ – bem como grupos hidroxila ligados a uma matriz de alumina, também são encontrados [123]. Portanto, a modelagem da formação de **SAMs** em superfícies de óxidos de alumínio permitiria uma boa aproximação para

¹Resultados aceitos para publicação na *Surface Science*.

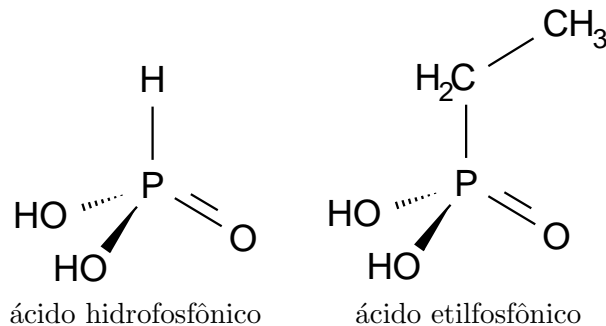


Figura 7.1: Estrutura dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico.

o caso da formação de SAMs em superfícies reais de alumínio.

Embora haja vários estudos sobre SAMs de ácidos alquilfosfônicos de cadeias longas sobre superfícies de alumínio [116, 118, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131], há apenas uma investigação teórica relacionada à formação das ligações entre as moléculas e a superfície em escala molecular. Hector et al. [132] estimaram as energias de adsorção do ácido vinilfosfônico sobre a superfície (0001) hidroxilada do corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Os autores propuseram uma dependência entre a adsorção do ácido vinilfosfônico e a geometria dos sítios de adsorção, e mostraram evidência da formação de complexos de adsorção tridentados, em que o grupo fosfônico se liga a superfície via três ligações P–O–Al.

Evidências experimentais da ligação tridentada de ácidos fosfônicos a superfícies de alumínio também foram obtidas, através de espectroscopia de tunelamento eletrônico inelástico (IETS) [131, 133, 134] e por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) [118, 127]. Os espectros dos complexos de adsorção dos ácidos alquilfosfônicos não exibem as bandas de estiramento P=O ou P–O presentes nos espectros de ácidos isolados, mas exibem bandas atribuídas a estiramentos assimétricos do grupo RPO_3^{2-} estabilizado por ressonância, correspondentes a três ligações P–O–Al simétricas.

Neste estudo a formação de SAMs dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico (figura 7.1) em alumínio foi investigada. Embora as superfícies de alumínio reais sejam compostas de óxidos praticamente amorfos, foi utilizado um modelo de superfície baseado na face (0001) da estrutura cristalina do corundum [109, 135], pois a simulação de sólidos amorfos exigiria células unitárias demasiado grandes, além de tornar complexa a reprodutibilidade da simulação.

7.2 Abordagem computacional

Os cálculos foram realizados usando o método **SCC-DFTB**, implementado no programa Dylax [54]. O método tem sido aplicado com sucesso no cálculo de propriedades de moléculas e sólidos, com resultados comparáveis aos de cálculos *ab initio*, mas com custo computacional bem mais baixo [64].

Todas as estruturas foram otimizadas usando a aproximação do ponto Γ e o algoritmo do gradiente conjugado até que o **RMS** das forças atômicas fosse 10^{-4} u.a. ou menos.

A partir das estruturas otimizadas, os valores de energia foram calculados usando conjuntos adequados de pontos k , obtidos pelo procedimento de Monkhorst e Pack [107, 108], para amostragem da zona de Brillouin irreduzível (**IBZ**).

Inicialmente, os parâmetros de rede do corundum foram otimizadas com relação à energia total da cela unitária. Nesse procedimento os comprimentos dos vetores de rede foram variados proporcionalmente até que a estrutura de menor energia fosse encontrada.

Os modelos de superfície foram baseados no plano (0001) da estrutura otimizada do corundum e, a partir dos modelos de superfície otimizados, os complexos de adsorção mono, bi e tridentado foram construídos e também otimizados. Os adsorvatos foram adicionados em ambos os lados dos modelos de superfície a fim de minimizar o aparecimento de dipolos artificiais.

Para o cálculo dos complexos de adsorção tabelas de Slater-Koster (*vide* seção 2.2.4) complementares foram geradas para que as contribuições dos pares atômicos PH, PC, PO, AIP e AIC fossem incluídas. Os elementos das matrizes hamiltoniana e de superposição foram calculadas por **DFT**, com a parametrização de Ceperley e Alder [24] para o funcional de troca-correlação, implementada no código RLCAO [136]. O ajuste das contribuições repulsivas foi feita segundo a equação 2.70, com o polinômio truncado após o sexto termo ($i = 6$). As estruturas de referência usadas no ajuste dos pares AIC e PAI foram calculadas usando-se o programa deMon [32], com o funcional de troca-correlação PW91 [27, 29]. Para os demais pares, as estruturas de referência foram calculadas usando-se o método **SCC-DFTB** com as tabelas de Slater-Koster distribuídas com o programa deMon. Para todos os pares atômicos pode-se observar um bom acordo entre as curvas de energia total de referência e de energia total obtida com as tabelas de Slater-Koster (figura 7.2). Detalhes sobre as tabelas de Slater-Koster utilizadas são dados no

Tabela 7.1: Parâmetros de rede (em Å) da cela unitária hexagonal do corundum (α -Al₂O₃).

Parâmetro	SCC-DFTB	Expt.*	Expt.†	GGA‡	LDA‡
<i>a</i>	4,780	4,763	4,761	4,792	4,714
<i>b</i>	13,046	13,003	12,994	13,077	12,861

*Referência [109].

†Referência [137].

‡Referência [138].

apêndice A.

7.3 Resultados e discussão

7.3.1 Modelos de superfície

A princípio, é possível construir um grande número de estruturas representativas das superfícies de α -Al₂O₃. Por simplicidade, optou-se por modelar a superfície (0001), sua superfície mais simples. Além disso, foram enfatizados modelos de superfícies hidroxiladas, nas quais os ácidos fosfônicos deveriam se adsorver quimicamente através de um mecanismo ácido-base, formando ligações P–O–Al [132].

A estrutura cristalográfica do corundum consiste de uma matriz hexagonal de átomos de oxigênio, com átomos de alumínio ocupando dois terços dos sítios octaédricos intersticiais. Essa estrutura pode ser vista como uma cela romboédrica contendo duas unidades estruturais (10 átomos) na simetria D_{3d}^6 ($R\bar{3}c$), ou como uma cela unitária hexagonal (figura 7.3) contendo seis unidades estruturais (30 átomos) [109, 135]. Os módulos dos vetores de rede foram otimizados usando **SCC-DFTB** e os valores obtidos encontram-se em bom acordo com os experimentais, conforme pode ser visto na tabela 7.1.

Sob condições de ultravácuo, a superfície (0001) do α -Al₂O₃ é terminada por uma camada de átomos de alumínio, mas na presença de água a superfície hidroxilada torna-se mais estável [139]. Assim, diferentes modelos de superfície foram investigados.

Inicialmente foram construídos dois modelos de superfície terminados em Al, com 18 e 36 camadas de átomos, denominados Al18 e Al36. Esse modelos equivalem, respectivamente, a uma e duas celas unitárias do corundum na direção do eixo cristalográfico *c*. Para obter os modelos hidroxilados, OH18 e OH36, as camadas mais externas de átomos Al dos modelos Al18 e Al36

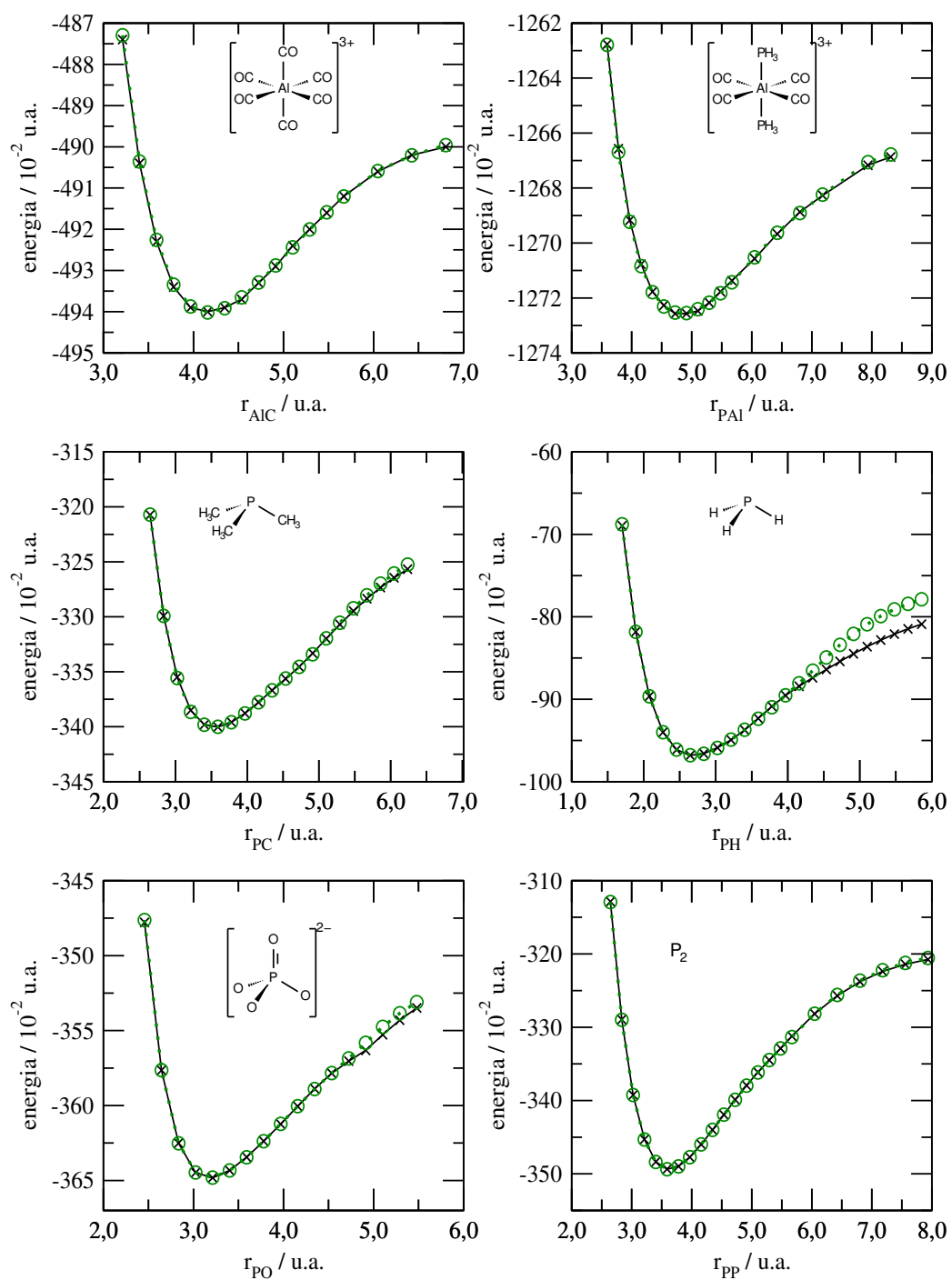


Figura 7.2: Ajuste das curvas de energia total em função das distâncias interatômicas para as tabelas de Slater-Koster dos pares AlC, PAI, PC, PH, PO e PP. Curvas de referência ($\times-\times$) e ajustadas ($\circ-\circ$). As estruturas usadas como referência também são mostradas nos gráficos.

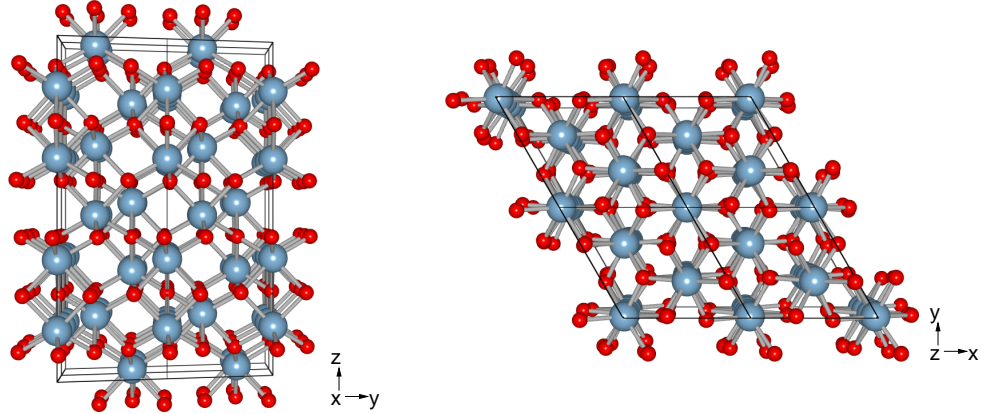


Figura 7.3: Estrutura cristalográfica hexagonal do corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Tabela 7.2: Distâncias intercamadas (em Å) calculadas para os modelos de superfície $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) terminados em Al e OH. As camadas de átomos se sobrepõem na sequência $\cdots \text{Al-O-Al} \cdots$ e são numeradas a partir da camada mais externa. No corundum as distâncias são $d_{\text{Al-O}} = 0,818$ Å e $d_{\text{Al-Al}} = 0,530$ Å.

	Al18	Al36	OH18	OH36
$d_{\text{Al1-O2}}$	0,546	0,546	—	—
$d_{\text{O2-Al3}}$	0,914	0,913	0,889	0,889
$d_{\text{Al3-Al4}}$	0,334	0,334	0,388	0,388
$d_{\text{Al4-O5}}$	0,981	0,981	0,936	0,936
$d_{\text{O5-Al6}}$	0,842	0,842	0,853	0,853
$d_{\text{Al6-Al7}}$	0,501	0,501	0,497	0,497
$d_{\text{Al7-O8}}$	0,858	0,858	0,860	0,859
$d_{\text{O8-Al9}}$	0,856	0,858	0,857	0,858
$d_{\text{Al9-Al10}}$	0,501	0,499	0,500	0,498
$d_{\text{Al10-O11}}$	—	0,858	—	0,859
$d_{\text{O11-Al12}}$	—	0,860	—	0,860
$d_{\text{Al12-Al13}}$	—	0,496	—	0,496

foram removidas e os átomos de oxigênio remanescentes foram transformados em grupos hidroxila pela adição de átomos de hidrogênio.

Na tabela 7.2 são mostradas as distâncias intercamadas, calculadas para os modelos Al18, Al36, OH18 e OH36 após otimização com **SCC-DFTB**. As distâncias convergem a partir de $d_{\text{Al7-O8}}$ para valores próximos aos encontrados no corundum, portanto os modelos com 18 camadas de átomos têm espessura suficiente para representar a superfície (0001) do corundum.

O relaxamento das distâncias intercamadas, em relação às distâncias do corundum também foram calculadas (tabela 7.3). Para a superfície terminada em Al verifica-se uma forte contração da primeira e da terceira distância intercamadas, de 33% e 37% em relação as distâncias encontradas no

corundum. Também se observa uma contração de cerca de 27% da primeira distância entre camadas de Al na superfície hidroxilada. Esse comportamento é semelhante ao observado em outros estudos teóricos [138, 140, 141] e experimentais [139, 142, 143, 144], em que as mesmas contrações variam de 30 a 86%. Assim, os resultados obtidos por SCC-DFTB são capazes de prover uma descrição qualitativa da reconstrução da superfície. Os comprimentos das ligações Al–O nas três primeiras camadas de alumínio são 1,74, 1,87 e 1,92 Å nas superfícies terminadas em Al e 1,87, 1,91 e 1,90 Å nas superfícies hidroxiladas, o que corresponde a desvios inferiores a 7%, em relação aos valores encontrados no corundum.

7.3.2 Adsorção dos ácidos fosfônicos

Foi proposto que a adsorção dos ácidos fosfônicos no alumínio ocorre através de um mecanismo ácido-base em três passos [132, 134]. Inicialmente os grupos P–OH do ácido reagem com os grupos hidroxila superficiais gerando um complexo de adsorção monodentado e, subsequentemente, um complexo bidentado. Para explicar a formação da terceira ligação entre o ácido fosfônico e a superfície, D'Andrea et al. [145] propuseram a formação de uma ligação de hidrogênio entre o oxigênio do grupo fosforila e um grupo hidroxila da superfície (P=O···H–O). A ausência das bandas de P=O nos espectros de FTIR [118, 127] poderia então ser explicada pela diminuição do coeficiente de extinção, o que não é incomum na espectroscopia de espécies adsorvidas, de acordo com esses autores. No entanto, para explicar a presença das bandas vibracionais de R–PO₃²⁻ é necessário que o grupo P=O também reaja com a superfície.

Uma possibilidade é a reação do grupo P=O com um átomo de alumínio insaturado da superfície [131, 146], mas nesse caso a taxa de adsorção dependeria fortemente do número de átomos insaturados de Al na superfície.

Como segunda hipótese, um dos grupos OH superficiais poderia ser protonado em meio ácido e liberado na forma de água, permitindo a formação da terceira ligação P–O–Al, resultando no complexo de adsorção tridentado. Nesse caso, a taxa de adsorção seria independente da disponibilidade de átomos insaturados de alumínio (os quais deveriam reagir prontamente com água ou umidade). Ademais, SAMs são normalmente preparadas em soluções aquosas ácidas, de modo que é provável que a adsorção ocorra através deste mecanismo, esquematizado na figura 7.4.

Tabela 7.3: Relaxamento percentual das distâncias intercambiadas dos modelos de superfície em relação às distâncias do corundum.

	Al18	Exp.*	Exp.*	Exp.†	Exp.‡	Calc.§	Calc.¶	Calc.	OH18	Exp.**
Al1-O2	-33,3	-51,2	-48,8	-51	-63	-77,0	-86	-83	—	—
O2-Al3	11,7	4,9	8,5	16	—	10,6	6	3	8,7	21
Al3-Al4	-37,1	-48,1	-50,0	-29	—	-34,3	-49	-46	-26,9	-53
Al4-O5	20,0	8,5	11,0	20	—	18,5	22	19	14,5	15
O5-Al6	3,0	-4,9	3,7	—	—	1,0	6	4	4,3	-1,4
Al6-Al7	-5,5	0,0	0,0	—	—	-1,9	—	—	-6,3	0,0
Al7-O8	4,9	0,0	0,0	—	—	—	—	—	5,1	0,0

*Referência [142].

†Referência [143].

‡Referência [144].

§Referência [140].

¶Referência [141].

||Referência [138].

**Referência [139].

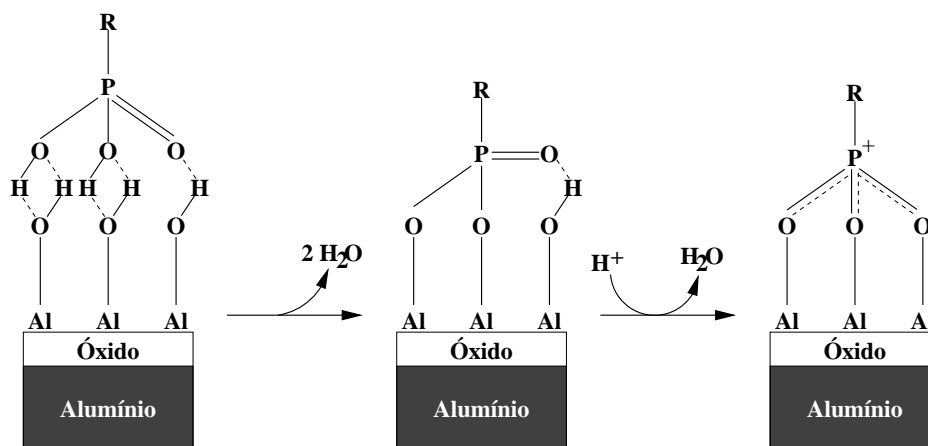


Figura 7.4: Esquema de adsorção de ácidos alquilfosfônicos na superfície $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) hidroxilada.

Deve-se enfatizar que, em ambos os mecanismos, o complexo de adsorção tridentado teria carga elétrica positiva, proveniente de um Al insaturado ou da inserção de um próton proveniente do meio reacional. Em sistemas reais essa carga é equilibrada pela presença de contra-íons negativos (OH^- , por exemplo), dissolvidos no meio reacional, ou fisicamente adsorvidos na superfície. No entanto, a modelagem dos contra-íons é uma tarefa difícil, uma vez que exigiria a inclusão explícita das moléculas do meio reacional. Portanto, a fim de obter modelos eletricamente neutros de maneira simples, optou-se por remover da superfície um próton próximo ao sítio de adsorção de cada molécula de ácido fosfônico tricoordenada.

Na superfície $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) hidroxilada pode-se definir três sítios de adsorção diferentes [132], s_1 , s_2 e s_3 (figura 7.5), cada um definido por três grupos OH dispostos em triângulos centralizados sobre um átomo de Al. Os sítios de adsorção diferem entre si pelas dimensões dos triângulos de OH e, principalmente, pela distância entre o centro do triângulo e o átomo de Al imediatamente abaixo. A disposição triangular dos grupos hidroxila nos sítios de adsorção favorece a adsorção dos ácidos fosfônicos, inclusive no caso dos complexos tridentados, uma vez que os oxigênios do grupo $-\text{PO}(\text{OH})_2$ também formam uma base triangular. Para cada sítio de adsorção há apenas uma possibilidade de coordenação bidentada, pois quaisquer pares de hidroxilas do mesmo sítio são equivalentes. No caso de complexos de adsorção monocoordenados, todos os grupos hidroxila são equivalentes, não sendo possível distinguir entre os sítios s_1 , s_2 e s_3 .

Complexos de adsorção mono, bi e tridentados dos ácidos hidrofosfônico

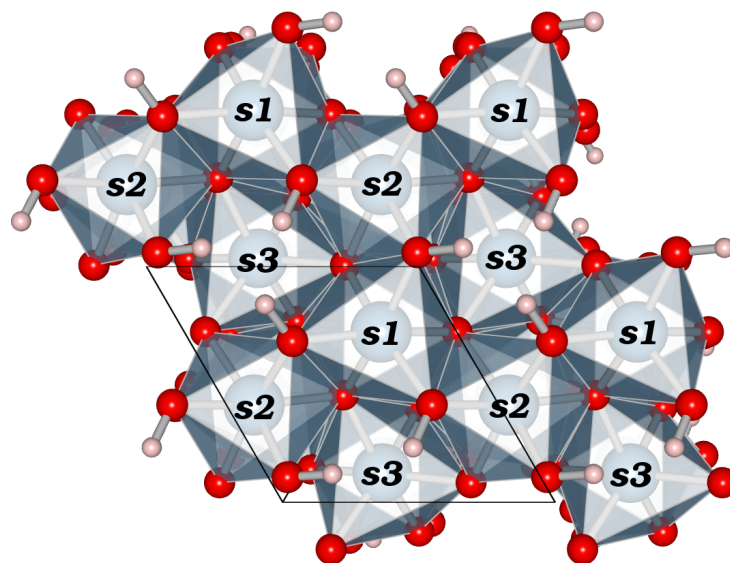


Figura 7.5: Sítios de adsorção do modelo de superfície $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) hidroxilada.

e etilfosfônico foram construídos para os três sítios de adsorção. Além disso foram consideradas duas taxas de adsorção: uma em que não há interação entre os adsorvatos e outra em que a taxa de adsorção é máxima, ou seja, todos os sítios de adsorção são ocupados por moléculas dos ácidos fosfônicos.

Como é necessário remover um próton da superfície para equilibrar a carga elétrica dos complexos tridentados, a adsorção de uma molécula de ácido fosfônico compromete dois sítios, reduzindo pela metade a taxa de adsorção dos complexos tridentados em relação aos outros modos de coordenação, que não exigem a remoção de prótons para balanceamento de cargas. De qualquer modo, a taxa de adsorção não se limita apenas pelo número de sítios disponíveis, mas também pela seção de choque da molécula de ácido fosfônico [145]. Assim, para os complexos monodentados, apenas um terço dos grupos OH da superfície foi usado nos modelos adsorção, uma vez que a coordenação de duas moléculas de ácido fosfônico através de duas hidroxilas superficiais adjacentes seria impedida por efeitos estéricos.

A cela unitária dos modelos de adsorção são 2×2 , em termos das dimensões da cela unitária do corundum. O número de adsorvatos em cada cela unitária, bem como a taxa de adsorção correspondente, é dado na tabela 7.4. A taxa de adsorção máxima utilizada para os complexos mono e bidentados é de $4,4 \text{ moléculas nm}^{-2}$, semelhante a valores experimentais relatados para o ácido dodecilfosfônico em mica [147], TiO_2 [148, 149], ZrO_2 [149] e Si/SiO_2 [150].

Tabela 7.4: Número de moléculas de ácido fosfônico adsorvidas por cela unitária do modelo de superfície do corundum e taxa de adsorção correspondente para diferentes modos de coordenação. As dimensões da cela unitária são de 2×2 em relação à cela unitária do corundum. As taxas de adsorção são dadas em moléculas nm^{-2} .

	Coordenação	No. de adsorvatos	Taxa de adsorção
adsorção parcial	monodentada	1	1,1
	bidentada	1	1,1
	tridentada	1	1,1
adsorção máxima	monodentada	4	4,4
	bidentada	4	4,4
	tridentada	2	2,2

Tabela 7.5: Energias de adsorção relativas dos ácidos hidrofosfônico (HPA) e etilfosfônico (EPA) em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), dadas em kJ mol^{-1} .

Coordenação	Sítio	Adsorção parcial		Adsorção máxima	
		HPA	EPA	HPA	EPA
bidentada	s2	81,52	63,04	75,73	61,92
	s3	0,00	0,00	0,00	0,00
tridentada	s2	221,91	234,24	234,61	238,92
	s3	0,00	0,00	0,00	0,00

As energias relativas de adsorção dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico nos diferentes sítios e modos de coordenação são dadas na tabela 7.5. Como mencionando, a adsorção monodentada não é seletiva, uma vez que todos os grupos hidroxila são equivalentes no modelo de superfície. No caso de adsorção bi e tridentada, verifica-se que o sítio s3 é favorecido tanto na taxa de adsorção mais baixa quanto na taxa de adsorção máxima. As ligações PO–Al nos complexos tridentados do sítio s2 não são simétricas, uma vez que uma das ligações é $0,15 \text{ \AA}$ mais longa que as demais. Quanto ao sítio s1, tanto os complexos monodentados quanto os bidentados são instáveis. A mesma tendência foi observada por Hector et al. [132], que estimaram as entalpias de adsorção do ácido vinilfosfônico usando um modelo de superfície parecido. Isso pode ser explicado pelo fato de que cada átomo de oxigênio dos sítios s1 e s2 está coordenado ao átomo de Al localizado abaixo do triângulo que define o sítio, o que leva a distâncias Al-O muito curtas e, conseqüentemente, grandes efeitos repulsivos que desestabilizam os complexos de adsorção. No caso do sítio s3, há uma vacância abaixo do triângulo definido pelas hidroxilas, de modo que o efeito repulsivo é bem menor, permitindo que os ácidos fosfônicos formem complexos estáveis.

Outra característica que pode ser observada pela tabela 7.5 é que a se-

letividade aumenta com o número de ligações entre o ácido fosfônico e a superfície. Na adsorção tridentada o grupo fosfônico está mais próximo da superfície do que no complexo monodentado, assim a repulsão entre o adsorvato e os átomos abaixo da superfície é mais forte, o que desestabiliza o complexo de adsorção e aumenta a regioseletividade. Além disso, o grupo alquila parece exercer pouca influência sobre a regioseletividade, uma vez que as energias de adsorção relativas apresentam valores semelhantes quando se comparam os complexos de ácido hidrofosfônico e de ácido etilfosfônico.

Deve-se notar que os sítios energeticamente favoráveis permitem o estabelecimento de uma seqüência lógica para o processo de adsorção, ou seja, a adsorção em qualquer sítio monodentado permite a continuação do processo de formação do complexo bidentado no sítio $s3$ que, por sua vez, pode ser convertido no complexo tridentado, também no sítio $s3$, como requerido no mecanismo de adsorção assumido neste trabalho. Contudo, os modelos de complexos com modos de coordenação diferentes entre si também têm diferentes estequiometrias, de maneira que suas energias não podem ser comparadas e o tipo de coordenação preferencial não pôde ser determinado neste trabalho.

Na tabela 7.6 são apresentados os comprimentos de ligações envolvendo o átomo de fósforo nos complexos de adsorção do sítio mais favorável, $s3$. Nota-se que os comprimentos das ligações P–O e P–OH não são afetadas pela taxa de adsorção e têm aproximadamente os mesmos valores em todos os complexos em que estão presentes e são similares aos valores calculados para as moléculas livres dos ácidos fosfônicos. Por outro lado, o comprimento das ligações P–OAl aumenta ligeiramente dos complexos monodentados para os bidentados, provavelmente como um meio de equilibrar o aumento das forças repulsivas resultantes do aumento da rigidez nos complexos de adsorção. Os complexos tridentados têm os menores comprimentos de ligação P–OAl, sendo que todas as três ligações de um mesmo complexo têm praticamente o mesmo comprimento. Isso é consistente com o aparecimento das bandas relativas a PO_3^{2-} , presentes nos espectros de FTIR.

7.4 Considerações finais

Neste trabalho os complexos de adsorção dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) foram investigados através de cálculos SCC-DFTB e modelos de superfície.

Tabela 7.6: Comprimentos de ligação (em Å) obtidos para os complexos de adsorção dos ácidos hidrofosfônico e etilfosfônico em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001).

	Coord.	Ácido fosfônico			Ácido etilfosfônico		
		P–OAl	P=O	P–OH	P–OAl	P=O	P–OH
ads. parcial	monodent.	1,62	1,48	1,77	1,68	1,48	1,70
	bident.	1,71	1,48	—	1,73	1,48	—
	trident.	1,59	—	—	1,59	—	—
ads. máxima	monodent.	1,69	1,48	1,66	1,67	1,49	1,69
	bident.	1,76	1,48	—	1,79	1,48	—
	trident.	1,59	—	—	1,60	—	—

A espessura dos modelos de superfície foi determinada pela convergência de parâmetros de rede otimizados. A confiabilidade do método **SCC-DFTB** foi demonstrada através do estudo estrutural detalhado da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) e comparação dos resultados com outros dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

Para cada ácido foram considerados os complexos mono, bi e tridentado em todos os sítios de adsorção distintos, a diferentes taxas de adsorção. Uma vez que complexos com diferentes modos de coordenação possuem diferentes estequiometrias, não foi possível atribuir o modo de adsorção mais favorável. Contudo, foi possível determinar o sítio de adsorção preferencial para cada modo de coordenação para ambos os ácidos estudados.

Os resultados mostram que a regioseletividade depende da configuração dos átomos abaixo do sítio de adsorção, ou seja, o sítio localizado sobre uma vacância oferece menor repulsão à aproximação da molécula do ácido, permitindo a formação de complexos de adsorção estáveis.

Também foi demonstrado que a regioseletividade aumenta à medida que o número de ligações entre os ácidos fosfônicos e a superfície é maior. Foi mostrado que as ligações P–O sofrem pouca ou nenhuma influência da taxa de adsorção, o que indica que os ácidos estudados são muito pequenos para que as interações laterais (entre adsorvatos) sejam significativas. Observa-se ainda uma contração das ligações P–OAl nos complexos tridentados, resultante da estabilização do grupo fosfônico por uma estrutura de ressonância, o que é compatível com o aparecimento de bandas de vibração do grupo PO_3^{2-} nos espectros de **FTIR** experimentais.

Capítulo 8

Considerações finais e perspectivas

O processo de adsorção do As(III) em gibbsita foi tomado como o principal objeto de estudo. O impacto ambiental causado pela mobilização natural e antropogênica do arsênio desperta sempre grande interesse dos pesquisadores pela compreensão do mecanismo de adsorção em minerais. Além disso, a adsorção do As(III) na gibbsita é um processo repleto de controvérsias relativas ao tipo de adsorção (química ou física) e às tentativas de explicar a alta remobilização do As(III) em relação ao As(V), o qual forma complexos de adsorção bem mais estáveis com superfícies de minerais.

Cálculos **DFT** de modelos de *cluster* para o processo de adsorção foram realizados. Os resultados apontaram para a possibilidade da adsorção do As(III) na gibbsita ocorrer via um mecanismo não-dissociativo. Nesse mecanismo a espécie H_3AsO_3 liga-se à superfície substituindo grupos aquo coordenados aos átomos de alumínio e formando um complexo bidentado-mononuclear, sem que nenhuma ligação da espécie H_3AsO_3 precise ser rompida no processo. No mecanismo ácido-base de Arrhenius clássico, o ácido arsenoso deve perder prótons ao reagir com grupos hidroxila terminais da superfície da gibbsita. Assim, o mecanismo não-dissociativo oferece uma explicação para a alta mobilidade do As(III), ao mesmo tempo em que corrobora a hipótese de uma adsorção química, observada experimentalmente por técnicas de **EXAFS** [96]. Também se obteve evidências de que a energia de adsorção é fortemente afetada pelas interações de longa distância presentes no sólido, de modo que o uso de modelos de *cluster* não é suficiente para se definir o complexo de adsorção preferencial.

A fim de se construir modelos de adsorção mais completos, capazes de

descrever os efeitos de longa distância, métodos computacionais menos dispendiosos se fazem necessários para que um número bem maior de átomos possa ser usado com um tempo de cálculo razoável. Assim, na etapa seguinte, um estudo mais aprofundado da estrutura da gibbsita foi realizado, usando o método **SCC-DFTB**. Tanto a geometria quanto a estrutura eletrônica da gibbsita foram estudados, desde a sua estrutura cristalográfica, passando por modelos de superfície com condições de contorno periódicas até o modelo de *cluster*, o mais simples. Pode-se verificar o aparecimento de estados eletrônicos intrínsecos da superfície, além das modificações nos estados eletrônicos dos modelos à medida que as restrições de tamanho são impostas. Cálculos **DFT** com o funcional PBE [30, 31] de troca-correlação e conjuntos de base de ondas planas foram utilizados para validar os resultados obtidos por **SCC-DFTB**, mostrando que esse método é capaz de fornecer dados confiáveis, com pequenas discrepâncias em relação aos métodos da **DFT**.

Cabe ressaltar que, embora o método **DFT** possa ser usado no estudo de estrutura periódicas, claras limitações se impõem. A principal delas é o número de átomos que podem ser explicitamente tratados nos métodos da **DFT**. A limitação do número de átomos é um sério problema, por exemplo, quando se deseja estudar explicitamente os efeitos de solvente, ou quando uma cela maior deve ser usada para representar um sistema químico. O método **SCC-DFTB**, por outro lado, mostrou-se bastante eficiente, a um custo computacional bem menor. Logo, trata-se de um método bastante promissor para estudos de sistemas em fase condensada, motivo pelo qual o método foi aplicado nas etapas subsequentes do trabalho.

Comprovada a eficiência do método **SCC-DFTB**, um novo estudo da adsorção da espécie H_3AsO_3 foi realizado, de modo similar ao estudo **DFT** apresentado no capítulo 3, mas usando-se novos modelos de *cluster* e acrescentando-se modelos de superfície periódicos. Os resultados para alguns complexos de adsorção mostraram-se diversos daqueles obtidos previamente por **DFT**. Análise dos cálculos **DFT** levam a concluir que o desacordo entre os resultados deve-se ao tamanho limitado do *cluster* derivado da gibbsita. Os cálculos com modelos submetidos a condições de contorno periódicas comprovaram a influência das interações de longa distância sobre a estrutura e estabilidade dos adsorvatos. No caso do mecanismo ácido-base, essa influência se estende apenas à energia dos complexos, ao passo que no mecanismo não-dissociativo a geometria de alguns adsorvatos também é comprometida por essas interações. Embora os valores de energia obtidos ainda não permitam afirmar

inequivocamente qual o mecanismo e o complexo de adsorção preferencial, novas evidências da formação de complexos bidentados-mononucleares através do mecanismo não-dissociativo foram obtidas. A energia calculada para o complexo bidentado-mononuclear usando o modelo periódico difere em menos de 10 kcal mol⁻¹ da energia mais baixa e as distâncias interatômicas As–Al e As–O reproduzem bem as medidas de EXAFS [96], as quais não são satisfatoriamente descritas por nenhum dos outros complexos de adsorção considerados no trabalho.

Uma vez que as interações de longa distância exercem forte influência sobre os adsorvatos, é de se esperar que o efeito do solvente também influencie fortemente a adsorção do As(III) na gibbsita. Assim, um modelo ainda mais complexo para a superfície da gibbsita foi proposto. No novo modelo, moléculas de água foram inseridas a fim de simular o efeito do solvente sobre a superfície. Trata-se de uma abordagem nova na literatura científica, na qual toda a estrutura, incluindo-se a fase do solvente, é tratada quantitativamente com o método SCC-DFTB, permitindo assim que as moléculas de água sejam adsorvidas durante a simulação. Os resultados obtidos para essa simulação mostram uma forte interação entre a água e os grupos OH na superfície da gibbsita, através de ligações de hidrogênio. A estrutura eletrônica da superfície não se mostrou significativamente alterada pela presença do solvente. Entretanto, a existência das ligações de hidrogênio mostra que há interações bastante específicas na interface sólido/líquido que devem influenciar de maneira diferenciada os possíveis complexos de adsorção do As(III). A possibilidade de interações bastante específicas entre o adsorvato e o solvente pode ser a explicação para a dificuldade em se conciliar definitivamente os parâmetros geométricos com os valores de energia dos complexos de adsorção. Uma vez que o efeito do solvente seja explicitamente incluído nos modelos dos complexos de adsorção, acredita-se que esse problema possa ser finalmente resolvido.

Por fim, o sucesso na utilização do método SCC-DFTB nos permitiu vislumbrar a sua aplicação em processos ainda mais complexos, relacionados a sistemas de monocamadas auto-estruturadas. Aproveitando nossa experiência com os métodos DFTB, a adsorção de ácidos alquilfosfônicos na superfície do corundum foi investigada. Esses sistemas têm sido intensamente estudados devido a suas potenciais aplicações em várias áreas tecnológicas, como proteções anticorrosivas e semicondutores, por exemplo. No estudo com os ácido fosfônicos modelos periódicos baseados na estrutura cristalina

do corundum foram estudados com o método **SCC-DFTB** a fim de se determinar o modo de adsorção preferencial dos ácidos fosfônicos nesse mineral. A validade do método **SCC-DFTB** foi demonstrada nesse estudo e os sítios de adsorção preferenciais para diferentes modos de coordenação dos ácidos fosfônicos puderam ser determinados. Também foi mostrado que o aumento do número de ligações entre o adsorvato e a superfície provoca o aumento da regioselectividade.

Os desafios científicos enfrentados ao longo do desenvolvimento deste trabalho colocou-nos sempre na fronteira entre a aplicação e o desenvolvimento de novos métodos teóricos. A abordagem inovadora, principalmente para a investigação científica de sistemas de interesse hidrometalúrgico e para o meio ambiente, nos permite antever um avanço muito grande na compreensão de processos químicos que ocorrem na interface sólido/líquido. Podemos afirmar que a modelagem da adsorção do As(III) na interface gibbsita/água pode ser realizada através de uma abordagem totalmente quântica. Na realidade, esta simulação, que até recentemente era considerada inviável, está sendo realizada em nosso laboratório. Estender o estudo da adsorção do As(III) a outros minerais, como a birnessita, por exemplo, que tem demonstrado ser capaz de adsorver o As(III) de modo a oxidá-lo a As(V) e formar complexos de adsorção mais estáveis, dificultando a remobilização do arsênio é uma consequência natural deste trabalho. Para isso, novas tabelas de Slater-Koster devem ser construídas e validadas, principal motivo pelo qual o trabalho com os ácidos fosfônicos foi realizado durante o período de doutorado. A médio e longo prazos, há perspectivas de se aplicar essa metodologia para investigar sistemas auto-estruturados, supramoleculares e nano-reatores.

Referências Bibliográficas

- [1] Mandal, B. K. e K. T. Suzuki: *Arsenic round the world: a review*. Talanta, 58:201–235, 2002. 1, 1
- [2] Cullen, W. R. e K. J. Reimer: *Arsenic speciation in the environment*. Chemical Reviews, 89:713–764, 1989. 1, 1.1
- [3] Smedley, P. L. e D. G. Kinniburgh: *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied Geochemistry, 17:517–568, 2002. 1, 1
- [4] Figueiredo, B. R. de, R. P. Borba, e M. S. Angelica: *Arsenic occurrence in Brazil and human exposure*. Environmental Geochemistry and Health, 29:109–118, 2007. 1, 1
- [5] WHO, World Health Organization: *Arsenic in drinking water*. Fact sheet n^o 210, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en>, 2001. 1
- [6] EPA, US Environmental Protection Agency: *Maximum contaminant levels for inorganic contaminants*. 40 CFR 141.62(b)(16). 1
- [7] Meio Ambiente CONAMA, Conselho Nacional do: *Resolução n^o 357*. 1
- [8] EPA, US Environmental Protection Agency: *Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water*. EPA 815-R-00-028, 2000. 1
- [9] Dixit, S. e J. G. Hering: *Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility*. Environmental Science and Technology, 37:4182–4189, 2003. 1
- [10] Farquhar, M. L., J. M. Charnock, F. R. Livens, e D. J. Vaughan: *Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with*

- goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study.* Environmental Science and Technology, 36:1757–1762, 2002. [1](#)
- [11] Manning, B. A., S. E. Fendorf, B. Bostick, e D. L. Suarez: *Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite.* Environmental Science and Technology, 36:976–981, 2002. [1](#)
- [12] Goldberg, S. e C. T. Johnston: *Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling.* Journal of Colloid and Interface Science, 234:204–216, 2001. [1](#), [3.1](#)
- [13] Gustafsson, J. P.: *Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophane-containing soil.* European Journal of Soil Science, 52:639–653, 2001. [1](#)
- [14] Foster, A. L., G. E. Brown, T. N. Tingle, e G. A. Parks: *Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy.* American Mineralogist, 83:553–568, 1998. [1](#), [3.1](#)
- [15] Fendorf, S., M. J. Eick, P. Grossl, e D. L. Sparks: *Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .1. Surface structure.* Environmental Science and Technology, 31:315–320, 1997. [1](#)
- [16] Manceau, A.: *The mechanism of anion adsorption on iron-oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free $Fe(O,OH)_6$ edges.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 59:3647–3653, 1995. [1](#)
- [17] Waychunas, G. A., B. A. Rea, C. C. Fuller, e J. A. Davis: *Surface-chemistry of ferrihydrite .1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 57:2251–2269, 1993. [1](#), [3.1](#)
- [18] Deschamps, E., V. S. T. Ciminelli, P. G. Weidler, e A. Y. Ramos: *Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals.* Clays and Clay Minerals, 51:197–204, 2003. [1](#), [3.1](#)
- [19] Fay, M. J., A. Proctor, D. P. Hoffmann, e D. M. Hercules: *Unraveling EXAFS spectroscopy.* Analytical Chemistry, 60:A1225–&, 1988. [1](#)

- [20] Hohenberg, P. e W. Kohn: *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review B, 136:B864, 1964. [2.1](#)
- [21] Kohn, W. e L. J. Sham: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev., 140:1133, 1965. [2.1](#), [2.1.2](#)
- [22] Parr, Robert G. e W. Yang: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989. [2.1](#)
- [23] Nogueira, Fernando, Alberto Castro, e Miguel A. L. Marques: *A Tutorial on Density Functional Theory*. In Fiolhais, C., F. Nogueira, e M. Marques (editores): *A Primer in Density Functional Theory*, volume 620 de *LNP*, Berlin, 2003. Springer-Verlag. [2.1](#)
- [24] Ceperley, D. M. e B. J. Alder: *Ground-State of the electron-gas by a stochastic method*. Physical Review Letters, 45:566–569, 1980. [2.1.2](#), [7.2](#), [A](#)
- [25] Vosko, S. H., L. Wilk, e M. Nusair: *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations - A critical analysis*. Canadian Journal of Physics, 58:1200–1211, 1980. [2.1.2](#)
- [26] Perdew, J. P. e A. Zunger: *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 23:5048–5079, 1981. [2.1.2](#)
- [27] Perdew, J. P. e Y. Wang: *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy*. Physical Review B, 45:13244–13249, 1992. [2.1.2](#), [7.2](#)
- [28] Perdew, J. P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, e C. Fiolhais: *Atoms, molecules, solids, and surfaces - Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, 46:6671–6687, 1992. [2.1.2](#)
- [29] Perdew, J. P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, e C. Fiolhais: *Atoms, molecules, solids, and surfaces - Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation (Vol 46, Pg 6671, 1992)*. Physical Review B, 48:4978–4978, 1993. [2.1.2](#), [7.2](#)

- [30] Perdew, J. P., K. Burke, e M. Ernzerhof: *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 77:3865–3868, 1996. [2.1.2](#), [4.2](#), [5.3.1](#), [8](#)
- [31] Perdew, J. P., K. Burke, e M. Ernzerhof: *Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996)*. Physical Review Letters, 78:1396–1396, 1997. [2.1.2](#), [4.2](#), [5.3.1](#), [8](#)
- [32] Koester, Andreas M., Roberto Flores, Gerald Geudtner, Annick Goursoot, Thomas Heine, Serguei Patchkovskii, J. Ulises Reveles, Alberto Vela, e Dennis R. Salahub: *deMon vs. 1.1*. NRC, Ottawa, Canada, 2004. [2.1.2](#), [2.4](#), [3.2](#), [5.3.1](#), [6.2](#), [7.2](#)
- [33] Gonze, X., J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty, e D. C. Allan: *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*. Computational Materials Science, 25:478–492, 2002. [2.1.2](#), [2.4](#), [4.2](#)
- [34] Frauenheim, T., G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, e R. Scholz: *A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology*. Physica Status Solidi B-Basic Research, 217:41–62, 2000. [2.2](#), [2.2.2](#)
- [35] Slater, J. C. e G. F. Koster: *Simplified LCAO method for the periodic potential problem*. Physical Review, 94:1498–1524, 1954. [2.2](#)
- [36] Goringe, C. M., D. R. Bowler, e E. Hernandez: *Tight-binding modelling of materials*. Reports On Progress In Physics, 60:1447–1512, 1997. [2.2](#)
- [37] Froyen, S. e W. A. Harrison: *Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix-elements*. Physical Review B, 20:2420–2422, 1979. [2.2](#)
- [38] Chadi, D. J.: *Atomic and electronic-structures of reconstructed Si(100) surfaces*. Physical Review Letters, 43:43–47, 1979. [2.2](#)
- [39] Foulkes, W. M. C. e R. Haydock: *Tight-Binding models and density-functional theory*. Physical Review B, 39:12520–12536, 1989. [2.2.1](#)

- [40] Elstner, M., D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, e G. Seifert: *Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties*. Physical Review B, 58:7260–7268, 1998. [2.2.3](#), [2.2.3](#)
- [41] Mulliken, R. S.: *Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions .1*. Journal of Chemical Physics, 23:1833–1840, 1955. [2.2.3](#), [2.2.3](#)
- [42] Parr, R. G. e R. G. Pearson: *Absolute hardness companion parameter to absolute electronegativity*. Journal of the American Chemical Society, 105:7512–7516, 1983. [2.2.3](#)
- [43] Porezag, D., T. Frauenheim, T. Kohler, G. Seifert, e R. Kaschner: *Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional Theory. Application to carbon*. Physical Review B, 51:12947–12957, 1995. [2.2.3](#)
- [44] Heine, T., H.F. dos Santos, S. Patchkovskii, e H.A. Duarte: *Structure and dynamics of β -cyclodextrin in aqueous solution at the Density-Functional Tight Binding Level*. Journal of Physical Chemistry A, 111:5648–5654, 2007. [2.2.3](#)
- [45] Hu, H., Z. Lu, M. Elstner, J. Hermans, e W. Yang: *Simulating water with the self-consistent-charge density functional tight binding method: from molecular clusters to the liquid state*. Journal of Physical Chemistry A, 111:5685–5691, 2007. [2.2.3](#)
- [46] Kuc, A., A. Enyashin, e G. Seifert: *Metal-organic frameworks: Structural, energetic, electronic, and mechanical properties*. Journal of Physical Chemistry B, 111:8179–8186, 2007. [2.2.3](#)
- [47] Frenzel, J., J. O. Joswig, e G. Seifert: *Optical excitations in cadmium sulfide nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry C, 111:10761–10770, 2007. [2.2.3](#), [2.4](#)
- [48] Elstner, M., T. Frauenheim, J. McKelvey, e G. Seifert: *Density Functional Tight Binding: Contributions from the American Chemical Society Symposium*. Journal of Physical Chemistry A, 111:5607–5608, 2007. [2.2.3](#), [2.4](#)

- [49] Frenkel, Daan e Berend Smit: *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002. [2.3](#), [2.3.1](#), [2.3.3](#)
- [50] Verlet, L.: *Computer experiments on classical fluids .I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. Physical Review, 159:98, 1967. [2.3.1](#)
- [51] Swope, W. C., H. C. Andersen, P. H. Berens, e K. R. Wilson: *A Computer-simulation method for the calculation of equilibrium-constants for the formation of physical clusters of molecules - application to small water clusters*. Journal of Chemical Physics, 76:637–649, 1982. [2.3.1](#), [5.2](#), [6.2](#)
- [52] Andersen, H. C.: *Molecular-dynamics simulations at constant pressure and-or temperature*. Journal of Chemical Physics, 72:2384–2393, 1980. [2.3.3](#), [5.2](#)
- [53] Berendsen, H. J. C., J. P. M. Postma, W. F. Vangunsteren, A. Dinola, e J. R. Haak: *Molecular-dynamics with coupling to an external bath*. Journal of Chemical Physics, 81:3684–3690, 1984. [2.3.3](#)
- [54] Universität Paderborn, Paderborn, Germany: *DYLAX - Version 5.x*, 2001. [2.4](#), [4.2](#), [6.2](#), [7.2](#)
- [55] Aradi, B., B. Hourahine, e Th. Frauenheim: *DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method*. Journal of Physical Chemistry A, 111:5678–5684, 2007. [2.4](#), [5.2](#)
- [56] Hazebroucq, S., G. S. Picard, C. Adamo, T. Heine, S. Gemming, e G. Seifert: *Density-functional-based molecular-dynamics simulations of molten salts*. Journal of Chemical Physics, 123:134510, 2005. [2.4](#)
- [57] Witek, H. A., K. Morokuma, e A. Stradomska: *Modeling vibrational spectra using the self-consistent charge density-functional tight-binding method II. Infrared spectra*. Journal of Theoretical & Computational Chemistry, 4:639–655, 2005. [2.4](#)
- [58] Witek, H. A. e K. Morokuma: *Systematic study of vibrational frequencies calculated with the self-consistent charge density functional tight-binding method*. Journal of Computational Chemistry, 25:1858–1864, 2004. [2.4](#)

- [59] Hoffmann, M., M. Wanko, P. Strodel, P. H. König, T. Frauenheim, K. Schulten, W. Thiel, E. Tajkhorshid, e M. Elstner: *Color tuning in rhodopsins: The mechanism for the spectral shift between bacteriorhodopsin and sensory rhodopsin II*. Journal of the American Chemical Society, 128:10808–10818, 2006. 2.4
- [60] Goswami, B., S. Pal, P. Sarkar, G. Seifert, e M. Springborg: *Theoretical study of structural, electronic, and optical properties of Zn₁₀Sen clusters*. Physical Review B, 73:205312, 2006. 2.4
- [61] Elstner, M.: *The SCC-DFTB method and its application to biological systems*. Theoretical Chemistry Accounts, 116:316–325, 2006. 2.4
- [62] Raugai, S., F. L. Gervasio, e P. Carloni: *DFT modeling of biological systems*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 243:2500–2515, 2006. 2.4
- [63] Chen, Z. F., H. J. Jiao, G. Seifert, A. H. C. Horn, D. K. Yu, T. Clark, W. Thiel, e P. V. Schleyer: *The structure and stability of Si-60 and Ge-60 cages: A computational study*. Journal of Computational Chemistry, 24:948–953, 2003. 2.4
- [64] Frauenheim, T., G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Kohler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, e S. Suhai: *Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties*. Journal of Physics-Condensed Matter, 14:3015–3047, 2002. 2.4, 7.2
- [65] Enyashin, A. N., S. Gemming, e G. Seifert: *DNA-wrapped carbon nanotubes*. Nanotechnology, 18:245702, 2007. 2.4
- [66] Ivanovskaya, V. V., T. Heine, S. Gemming, e G. Seifert: *Structure, stability and electronic properties of composite Mo_{1-x}Nb_xS₂ nanotubes*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 243:1757–1764, 2006. 2.4
- [67] Nickson, R. T., J. M. McArthur, P. Ravenscroft, W. G. Burgess, e K. M. Ahmed: *Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal*. Applied Geochemistry, 15:403–413, 2000. 3.1

- [68] Nickson, R., J. McArthur, W. Burgess, K. M. Ahmed, P. Ravenscroft, e M. Rahman: *Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater*. Nature, 395:338–338, 1998. [3.1](#)
- [69] Ladeira, A. C. Q. e V. S. T. Ciminelli: *Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents*. Water Research, 38:2087–2094, 2004. [3.1](#), [3.4](#), [3.4.1](#), [3.4.2](#)
- [70] Weerasooriya, R., H. J. Tobschall, H. K. D. K. Wijesekara, E. K. I. A. U. K. Arachchige, e K. A. S. Pathirathne: *On the mechanistic modeling of As(III) adsorption on gibbsite*. Chemosphere, 51:1001–1013, 2003. [3.1](#), [3.4.2](#)
- [71] Arai, Y., E. J. Elzinga, e D. L. Sparks: *X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 235:80–88, 2001. [3.1](#)
- [72] Manning, B. A., S. E. Fendorf, e S. Goldberg: *Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes*. Environmental Science and Technology, 32:2383–2388, 1998. [3.1](#)
- [73] Ladeira, A. C. Q., V. S. T. Ciminelli, H. A. Duarte, M. C. M. Alves, e A. Y. Ramos: *Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic (V) adsorbed on gibbsite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65:1211–1217, 2001. [3.1](#), [3.3](#), [3.4](#), [3.4.1](#), [4.1](#)
- [74] Sherman, D. M. e S. R. Randall: *Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67:4223–4230, 2003. [3.1](#), [3.4.1](#)
- [75] Becke, A. D.: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior*. Physical Review A, 38:3098–3100, 1988. [3.2](#), [5.3.1](#)
- [76] Perdew, J. P.: *Correction*. Physical Review B, 34:7406–7406, 1986. [3.2](#), [5.3.1](#)

- [77] Perdew, J. P.: *Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas*. Physical Review B, 33:8822–8824, 1986. [3.2](#), [5.3.1](#)
- [78] Godbout, N., D. R. Salahub, J. Andzelm, e E. Wimmer: *Optimization of gaussian-type basis-sets for local spin-density functional calculations .1. Boron through neon, optimization technique and validation*. Canadian Journal of Chemistry-*Revue Canadienne DE Chimie*, 70:560–571, 1992. [3.2](#)
- [79] Koster, A. M., J. U. Reveles, e J. M. del Campo: *Calculation of exchange-correlation potentials with auxiliary function densities*. Journal of Chemical Physics, 121:3417–3424, 2004. [3.2](#)
- [80] Becke, A. D.: *A multicenter numerical-integration scheme for polyatomic-molecules*. Journal of Chemical Physics, 88:2547–2553, 1988. [3.2](#)
- [81] Broyden, C. G.: *The convergence of a class of double-rank minimization algorithms. I: General considerations*. Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications, 6:76–90, 1970. [3.2](#)
- [82] Broyden, C. G.: *The convergence of a class of double-rank minimization algorithms, II: The new algorithm*. Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications, 6:222–231, 1970. [3.2](#)
- [83] Fletcher, R.: *A new approach to variable metric algorithms*. Computer Journal, 13:317, 1970. [3.2](#)
- [84] Goldfarb, D.: *A family of variable-metric methods derived by variational means*. Mathematics of Computation, 24:23, 1970. [3.2](#)
- [85] Shanno, D. F.: *Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization*. Mathematics of Computation, 24:647, 1970. [3.2](#)
- [86] Saalfeld, H. e M. Wedde: *Refinement of crystal-structure of gibbsite, Al(OH)₃*. Zeitschrift für Kristallographie, 139:129–135, 1974. [3.2](#), *, [4.3](#), ‡, [5.3.2](#), [5.3.2](#), [6.2](#), *
- [87] Haras, A., H. A. Duarte, D. R. Salahub, e M. Witko: *Changes of local electronic structure of perfect (VO)(2)Y2O7(100) surface in response to*

- oxygen vacancy formation: effect of electron trapping*. Surface Science, 513:367–380, 2002. 3.3
- [88] Duarte, H. A. e D. R. Salahub: *Embedded cluster model for chemisorption using density functional calculations: Oxygen adsorption on the Al(100) surface*. Journal of Chemical Physics, 108:743–756, 1998. 3.3
- [89] Moskaleva, L. V., V. A. Nasluzov, Z. X. Chen, e N. Rosch: *Elastic polarizable environment cluster embedding approach for water adsorption on the α -Al₂O₃(0001) surface. A density functional study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 6:4505–4513, 2004. 3.3
- [90] Zbiri, M., M. Atanasov, C. Daul, J. M. Garcia-Lastra, e T. A. Wesolowski: *Application of the density orbital-free embedding potential functional theory derived to calculate the splitting energies of lanthanide cations in chloroelpasolite crystals*. Chemical Physics Letters, 397:441–446, 2004. 3.3
- [91] Liptak, M. D. e G. C. Shields: *Accurate $pK(a)$ calculations for carboxylic acids using Complete Basis Set and Gaussian- n models combined with CPCM continuum solvation methods*. Journal of the American Chemical Society, 123:7314–7319, 2001. 3.3
- [92] Toth, A. M., M. D. Liptak, D. L. Phillips, e G. C. Shields: *Accurate relative $pK(a)$ calculations for carboxylic acids using complete basis set and Gaussian- n models combined with continuum solvation methods*. Journal of Chemical Physics, 114:4595–4606, 2001. 3.3
- [93] Tomasi, J. e M. Persico: *Molecular-interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent*. Chemical Reviews, 94:2027–2094, 1994. 3.3, 3.3
- [94] Cossi, M., V. Barone, R. Cammi, e J. Tomasi: *Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model*. Chemical Physics Letters, 255:327–335, 1996. 3.3
- [95] Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millan, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski,

- G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Pikorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andreas, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, e J. A. Pople: *Gaussian 98*. Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1998. [3.3](#)
- [96] Ladeira, A. C. Q.: *Utilização de Solos e Minerais para Imobilização de Arsênio e Mecanismo de Adsorção*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999. [‡](#), [3.4.1](#), [‡](#), [3.4.2](#), [||](#), [‡](#), [6.1](#), [8](#)
- [97] Hiemstra, T., H. Yong, e W. H. Van Riemsdijk: *Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides*. *Langmuir*, 15:5942–5955, 1999. [3.4.1](#), [3.4.2](#), [4.1](#), [4.3](#), [5.3.1](#), [6.1](#), [6.3.1](#)
- [98] Hiemstra, T., W. H. Vanriemsdijk, e G. H. Bolt: *Multisite proton adsorption modeling at the solid-solution interface of (hydr)oxides a new approach .1. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 133:91–104, 1989. [3.4.1](#), [3.4.2](#), [5.3.1](#), [6.1](#), [6.3.1](#)
- [99] McBride, M. B. e L. G. Wesselink: *Chemisorption of catechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surfaces*. *Environmental Science and Technology*, 22:703–708, 1988. [3.4.1](#), [4.1](#), [4.3](#), [5.3.1](#), [6.3.1](#)
- [100] Sweegers, C., H. Meekes, W. J. P. van Enckevort, I. D. K. Hiralal, e A. Rijkeboer: *Growth rate analysis of gibbsite single crystals growing from aqueous sodium aluminate solutions*. *Crystal Growth & Design*, 4:185–198, 2004. [4.1](#)
- [101] Molis, E., O. Barres, H. Marchand, E. Sauzeat, B. Humbert, e F. Thomas: *Initial steps of ligand-promoted dissolution of gibbsite*. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 163:283–292, 2000. [4.1](#)
- [102] Fleming, S., A. Rohl, M. Y. Lee, J. Gale, e G. Parkinson: *Atomistic modelling of gibbsite: surface structure and morphology*. *Journal of Crystal Growth*, 209:159–166, 2000. [4.1](#), [*](#)

- [103] Gale, J. D., A. L. Rohl, V. Milman, e M. C. Warren: *An ab initio study of the structure and properties of aluminum hydroxide: Gibbsite and bayerite*. Journal of Physical Chemistry B, 105:10236–10242, 2001. 4.1
- [104] Digne, M., P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, e E. Artacho: *Structure and stability of aluminum hydroxides: A theoretical study*. Journal of Physical Chemistry B, 106:5155–5162, 2002. 4.1, †, 4.3, †
- [105] Kubicki, J. D. e S. E. Aplitz: *Molecular cluster models of aluminum oxide and aluminum hydroxide surfaces*. American Mineralogist, 83:1054–1066, 1998. 4.1
- [106] Fuchs, M. e M. Scheffler: *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory*. Computer Physics Communications, 119:67–98, 1999. 4.2
- [107] Monkhorst, H. J. e J. D. Pack: *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 13:5188–5192, 1976. 4.2, 5.2, 7.2
- [108] Pack, J. D. e H. J. Monkhorst: *Special points for Brillouin-zone integrations. Reply*. Physical Review B, 16:1748–1749, 1977. 4.2, 5.2, 7.2
- [109] Wyckoff, W.G. (editor): *Crystal Structures*, volume 1–3. Krieger Pub. Co., 1982. 4.2, 7.1, *, 7.3.1
- [110] Thomas, S. e P. M. A. Sherwood: *Valence band spectra of aluminum-oxides, hydroxides, and oxyhydroxides interpreted by X-ALPHA-calculations*. Analytical Chemistry, 64:2488–2495, 1992. 4.3
- [111] Noronha, A. L. O. de, L. Guimaraes, e H. A. Duarte: *Structural and thermodynamic analysis of the first mononuclear aqueous aluminum citrate complex using DFT calculations*. Journal of Chemical Theory and Computation, 3:930–937, 2007. 6.1
- [112] Guimaraes, L., H. A. de Abreu, e H. A. Duarte: *Fe(II) hydrolysis in aqueous solution: A DFT study*. Chemical Physics, 333:10–17, 2007. 6.1
- [113] Abreu, H. A. de, L. Guimaraes, e H. A. Duarte: *Density-functional theory study of iron(III) hydrolysis in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry A, 110:7713–7718, 2006. 6.1

- [114] Ulman, A.: *An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly*. Academic Pr., Boston, 1991. 7.1
- [115] Ulman, A.: *Formation and structure of self-assembled monolayers*. Chemical Reviews, 96:1533–1554, 1996. 7.1
- [116] Pellerite, M. J., T. D. Dunbar, L. D. Boardman, e E. J. Wood: *Effects of fluorination on self-assembled monolayer formation from alkane phosphonic acids on aluminum: Kinetics and structure*. Journal of Physical Chemistry B, 107:11726–11736, 2003. 7.1
- [117] Maege, I., E. Jaehne, A. Henke, H. J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, e M. Stratmann: *Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces*. Progress in Organic Coatings, 34:1–12, 1998. 7.1
- [118] Maege, I., E. Jaehne, A. Henke, H. J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, e M. Stratmann: *Ultrathin organic layers for corrosion protection*. Macromolecular Symposia, 126:7–24, 1998. 7.1, 7.3.2
- [119] Jaehne, E., D. Ferse, G. Busch, H. J. P. Adler, A. Singh, e I. K. Varma: *Synthesis of adhesion promoters for grafting polythiophene onto metal oxides*. Designed Monomers and Polymers, 5:427–443, 2002. 7.1
- [120] Adolphi, B., E. Jahne, G. Busch, e X. D. Cai: *Characterization of the adsorption of ω -(thiophene-3-yl alkyl) phosphonic acid on metal oxides with AR-XPS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 379:646–652, 2004. 7.1
- [121] Schwartz, D. K.: *Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation*. Annual Review of Physical Chemistry, 52:107–137, 2001. 7.1
- [122] Wefers, K. e C. Misra: *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Relatório Técnico, Alcoa Laboratories, Pittsburgh, 1987. 7.1
- [123] Alexander, M. R., G. E. Thompson, e G. Beamson: *Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level*. Surface and Interface Analysis, 29:468–477, 2000. 7.1

- [124] Gao, W., L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, e L. Reven: *Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides*. Langmuir, 12:6429–6435, 1996. [7.1](#)
- [125] Bram, C., C. Jung, e M. Stratmann: *Self assembled molecular monolayers on oxidized inhomogeneous aluminum surfaces*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 358:108–111, 1997. [7.1](#)
- [126] Messerschmidt, C. e D. K. Schwartz: *Growth mechanisms of octadecylphosphonic acid self-assembled monolayers on sapphire (corundum): Evidence for a quasi-equilibrium triple point*. Langmuir, 17:462–467, 2001. [7.1](#)
- [127] Lewington, T. A., M. R. Alexander, G. E. Thompson, e E. McAlpine: *Bodycote Prize Paper Characterisation of alkyl phosphonic acid monolayers self assembled on hydrated surface of aluminium*. Surface Engineering, 18:228–232, 2002. [7.1](#), [7.3.2](#)
- [128] Roberts, A., D. Engelberg, Y. W. Liu, G. E. Thompson, e M. R. Alexander: *Imaging XPS investigation of the lateral distribution of copper inclusions at the abraded surface of 2024T3 aluminium alloy and adsorption of decyl phosphonic acid*. Surface and Interface Analysis, 33:697–703, 2002. [7.1](#)
- [129] Liakos, I. L., R. C. Newman, E. McAlpine, e M. R. Alexander: *Comparative study of self-assembly of a range of monofunctional aliphatic molecules on magnetron-sputtered aluminium*. Surface and Interface Analysis, 36:347–354, 2004. [7.1](#)
- [130] Hoque, E., J. A. DeRose, G. Kulik, P. Hoffmann, H. J. Mathieu, e B. Bhushan: *Alkylphosphonate modified aluminum oxide surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 110:10855–10861, 2006. [7.1](#)
- [131] Ramsier, R. D., P. N. Henriksen, e A. N. Gent: *Adsorption of phosphorus-acids on alumina*. Surface Science, 203:72–88, 1988. [7.1](#), [7.3.2](#)
- [132] Hector, L. G., S. M. Opalka, G. A. Nitowski, L. Wieserman, D. J. Siegel, H. Yu, e J. B. Adams: *Investigation of vinyl phosphonic acid/hydroxylated α - $Al_2O_3(0001)$ reaction enthalpies*. Surface Science, 494:1–20, 2001. [7.1](#), [7.3.1](#), [7.3.2](#), [7.3.2](#), [7.3.2](#)

- [133] Coast, R., M. Pikus, P. N. Henriksen, e G. A. Nitowski: *A vibrational spectroscopic comparison of vinyltriethoxysilane and vinylphosphonic acid adsorbed on oxidized aluminum*. Journal of Adhesion Science and Technology, 10:101–121, 1996. 7.1
- [134] Nitowski, G.A.: *Topographic and surface chemical aspects of the adhesion of structural epoxy resins to phosphorous oxo acid treated aluminum adherends*. Tese de Doutorado, Virginia Polytechnic State University, 1998. 7.1, 7.3.2
- [135] Boettger, J. C.: *High-precision, all-electron, full-potential calculation of the equation of state and elastic constants of corundum*. Physical Review B, 55:750–756, 1997. 7.1, 7.3.1
- [136] Vietze, K.: *RLCAO program*. Nã publicado. 7.2, A
- [137] Tsirelson, V. G., M. Y. Antipin, R. G. Gerr, R. P. Ozerov, e Y. T. Struchkov: *Ruby structure peculiarities derived from x-ray-diffraction data - Localization of chromium atoms and electron deformation density*. Physica Status Solidi A-Applied Research, 87:425–433, 1985. †
- [138] Siegel, D. J., L. G. Hector, e J. B. Adams: *Adhesion, atomic structure, and bonding at the Al(111)/ α -Al₂O₃(0001) interface: A first principles study*. Physical Review B, 65:085415, 2002. ‡, 7.3.1, ||
- [139] Eng, P. J., T. P. Trainor, G. E. Brown, G. A. Waychunas, M. Newville, S. R. Sutton, e M. L. Rivers: *Structure of the hydrated α -Al₂O₃ (0001) surface*. Science, 288:1029–1033, 2000. 7.3.1, 7.3.1, **
- [140] Batyrev, I., A. Alavi, e M. W. Finnis: *Ab initio calculations on the Al₂O₃(0001) surface*. Faraday Discussions, 114:33–43, 1999. 7.3.1, §
- [141] Wang, X. G., A. Chaka, e M. Scheffler: *Effect of the environment on α -Al₂O₃ (0001) surface structures*. Physical Review Letters, 84:3650–3653, 2000. 7.3.1, ¶
- [142] Soares, E. A., M. A. Van Hove, C. F. Walters, e K. F. McCarty: *Structure of the α -Al₂O₃(0001) surface from low-energy electron diffraction: Al termination and evidence for anomalously large thermal vibrations*. Physical Review B, 65:195405, 2002. 7.3.1, *

- [143] Guenard, P., G. Renaud, A. Barbier, e M. Gautier-Soyer: *Determination of the α - $Al_2O_3(0001)$ surface relaxation and termination by measurements of crystal truncation rods*. Surface Review and Letters, 5:321–324, 1998. [7.3.1](#), [†](#)
- [144] Ahn, J. e J. W. Rabalais: *Composition and structure of the $Al_2O_3\{0001\}$ - $(1x1)$ surface*. Surface Science, 388:121–131, 1997. [7.3.1](#), [‡](#)
- [145] D’Andrea, S. C. e A. Y. Fadeev: *Covalent surface modification of calcium hydroxyapatite using n -alkyl- and n -fluoroalkylphosphonic acids*. Langmuir, 19:7904–7910, 2003. [7.3.2](#), [7.3.2](#)
- [146] Templeton, M. K. e W. H. Weinberg: *Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on an aluminum-oxide surface*. Journal of the American Chemical Society, 107:97–108, 1985. [7.3.2](#)
- [147] Woodward, J. T., A. Ulman, e D. K. Schwartz: *Self-assembled monolayer growth of octadecylphosphonic acid on mica*. Langmuir, 12:3626–3629, 1996. [7.3.2](#)
- [148] Helmy, R. e A. Y. Fadeev: *Self-assembled monolayers supported on TiO_2 : Comparison of $C_{18}H_{37}SiX_3$ ($X = H, Cl, OCH_3$), $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2C_1$, and $C_{18}H_{37}PO(OH)_2$* . Langmuir, 18:8924–8928, 2002. [7.3.2](#)
- [149] Marcinko, S. e A. Y. Fadeev: *Hydrolytic stability of organic monolayers supported on TiO_2 and ZrO_2* . Langmuir, 20:2270–2273, 2004. [7.3.2](#)
- [150] Hanson, E. L., J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, e M. F. Danisman: *Bonding self-assembled, compact organophosphonate monolayers to the native oxide surface of silicon*. Journal of the American Chemical Society, 125:16074–16080, 2003. [7.3.2](#)

Apêndice A

Parâmetros utilizados nas tabelas de Slater-Koster

Para todas as tabelas de Slater-Koster os elementos das matrizes hamiltoniana e de superposição foram calculadas pelo método **DFT**, com o funcional de Ceperley-Alder relativístico [24], implementado no programa RL-CAO [136]. Os elementos de matrizes foram calculados para 400 distâncias, com intervalo de 0,05 u.a. entre distâncias consecutivas.

Tabela A.1: Raio de confinamento do potencial de contração, parâmetro de Hubbard atômico e energias dos orbitais de valência usadas das tabelas de Slater-Koster. (Todos os valores em unidades atômicas.)

Elemento	r_0	U_α	ε_d	ε_p	ε_s
H	1,30	0,4195	—	—	-0,2284
C	2,70	0,3647	—	-0,1939	-0,4955
O	2,70	0,4954	—	-0,3332	-0,8672
Al	4,80	0,2034	0,1221	-0,0763	-0,2637
P	3,80	0,2894	0,1213	-0,1964	-0,5041
As	4,50	0,2728	0,1196	-0,1853	-0,5266

Tabela A.2: Raio de corte do potencial de repulsão e coeficientes do polinômio ajustado para as contribuições repulsivas. (Todos os valores são dados em unidades atômicas.)

Interação	R_{\max}	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
H-H	2,94	0,181867	-0,254504	0,202062	-0,089148	0,018760
H-C	3,58	0,164546	-0,281664	0,253487	-0,110589	0,020940
H-O	3,04	0,333106	-0,699039	0,724781	-0,349687	0,073765
H-Al	3,92	0,099076	-0,094576	0,052625	-0,007694	0,000960
H-P	4,46	0,052233	-0,053298	0,040261	-0,016591	0,003402
H-As	3,67	0,190837	-0,244831	0,233668	-0,103903	0,022187
C-C	4,24	0,000255	0,091401	0,094166	0,031364	0,000834
C-O	3,77	0,114960	-0,219065	0,290820	-0,163671	0,041509
C-Al	6,81	0,017926	-0,017707	0,010589	-0,003260	0,000412
C-P	5,00	0,102770	-0,157869	0,120159	-0,042420	0,006671
O-O	3,45	0,175807	-0,360851	0,462114	-0,233210	0,054313
O-Al	3,75	0,288084	-0,306258	0,290605	-0,081785	0,013757
O-P	4,90	0,082898	-0,135587	0,132616	-0,057394	0,010391
O-As	4,09	0,146198	-0,186756	0,219421	-0,105346	0,027712
Al-Al	5,33	0,178217	-0,480744	0,786334	-0,522344	0,119457
Al-P	7,18	0,028360	-0,035800	0,022048	-0,006341	0,000724
Al-As	4,82	0,265569	-0,298543	0,241215	-0,088200	0,015147
P-P	5,81	0,053355	-0,042674	0,022510	-0,005937	0,001183
As-As	4,88	0,229137	-0,314817	0,301032	-0,124165	0,023518

Apêndice B

Trabalhos publicados

B.1 Artigos completos

- LUSCHTINETZ, R.; OLIVEIRA, A.F.; FRENZEL, J.; JOSWIG, J.-O.; SEIFERT, G.; DUARTE, H.A. "Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces". *Surface Science*, no prelo.
- OLIVEIRA, A.F.; LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T.; HEINE, T.; DUARTE, H.A. "Structural model of arsenic(III) adsorbed on gibbsite based on DFT calculations". *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 726 **2005** 17–23.
- FRENZEL, J.; OLIVEIRA, A.F.; DUARTE, H.A.; HEINE, T.; SEIFERT, G. "Structural and electronic properties of bulk gibbsite and gibbsite surfaces". *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 631 **2005** 1267–1271.

B.2 Trabalhos apresentados em eventos científicos

- OLIVEIRA, A.F.; DUARTE, H.A. Study of As(III) adsorption on gibbsite using the DFTB method. In: XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007, Poços de Caldas–MG. Livro de Resumos do XIV SBQT p. P10.
- OLIVEIRA, A.F.; DUARTE, H.A.; HEINE, T. Density-functional based molecular-dynamics simulation of gibbsite/water interface. In: XIV

Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007, Poços de Caldas–MG. Livro de Resumos do XIV SBQT p. P372.

- OLIVEIRA, A.F.; DUARTE, H.A.; SEIFERT, G. Adsorption of ethylphosphonic acid on α -Al₂O₃ study with DFTB method (REAPRESENTAÇÃO). In: XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-MG, 2006, São João del Rei–MG. Livro de Resumos p. QT05.
- OLIVEIRA, A.F.; FRENZEL, J.; DUARTE, H.A.; HEINE, T., SEIFERT, G. Structural and electronic properties of bulk gibbsite and gibbsite surfaces (REAPRESENTAÇÃO). In: XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-MG, 2006, São João del Rei–MG. Livro de Resumos p. QT06.
- OLIVEIRA, A.F.; DUARTE, H.A.; SEIFERT, G. Adsorption of ethylphosphonic acid on α -Al₂O₃ study with DFTB method. In: XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2006, Fortaleza–CE. Abstracts of the XIII BMIC p. P044.
- FRENZEL, J.; OLIVEIRA, A.F.; DUARTE, H.A.; HEINE, T., SEIFERT, G. Structural and electronic properties of bulk gibbsite and gibbsite surfaces. In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005, São Pedro–SP. Livro de Resumos do XIII SBQT p. 42.
- OLIVEIRA, A.F.; DUARTE, H.A.; SEIFERT, G. Structural and electronic properties of α -Al₂O₃ (0001) surface by density-functional based tight-binding calculations. In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005, São Pedro–SP. Livro de Resumos do XIII SBQT p. 43.
- OLIVEIRA, A.F.; DUARTE, H.A. Chemical adsorption mechanism of H₃AsO₃ on gibbsite: a density functional study. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos-SP. Abstract Book p. 331.

Apêndice C

Biografia

Augusto Faria Oliveira, filho de Joaquim Soares de Oliveira e Maria Lúcia Faria Oliveira, nasceu em Sete Lagoas, Minas Gerais, em 24 de abril de 1978.

Formou-se Técnico em Química em 1996, pela Escola Técnica de Sete Lagoas, tendo estagiado, de março a dezembro daquele ano, nos laboratórios do Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo da EMBRAPA.

Graduou-se como Licenciado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais em 2001, participando de programas de iniciação científica da FAPEMIG e do CNPq, em diferentes linhas de pesquisa, do segundo semestre de 1997 até a conclusão do curso de graduação.

Em 2002 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como bolsista do CNPq, obtendo o grau de Mestre em Química em 2004, na área de Físico-Química.

Ainda no ano de 2004, iniciou seu doutoramento na Universidade Federal de Minas Gerais, com bolsa do CNPq. De outubro de 2004 a dezembro de 2005, realizou estágio de doutorado sanduíche na Technische Universität Dresden, na Alemanha, como bolsista da CAPES. De volta ao Brasil, defendeu sua tese de doutorado em fevereiro de 2008, para obtenção do grau de Doutor em Química.