



# Consiglio Nazionale delle Ricerche

Istituto Officina dei Materiali  
Area Science Park - Basovizza, Ed. MM  
Strada Statale 14 km 163,5 - 34149 Trieste  
<http://www.iom.cnr.it> [Info@iom.cnr.it](mailto:Info@iom.cnr.it)



*I e*  
IOM  
Istituto Officina  
dei Materiali  
Trieste, Cagliari, Grenoble, Perugia

IOM - CNR - IOM	
Tit: VI.5	Ci: IMPIEGO DI RIF:
<b>N. 0000463</b>	<b>13/02/2013</b>



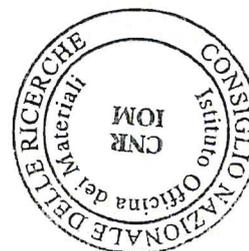
Cagliari, 13 Febbraio 2013

Spett.le Consorzio AUSI

**Oggetto: Resoconto del primo anno di lavoro del progetto *Inquinamento da metalli pesanti: un modello teorico dell'assorbimento di ioni metallici da parte di superfici di biominerali***

Si allega il resoconto del primo anno di lavoro svolto dal Dott. Danilo Addari inerenti il progetto di cui in oggetto.

Distinti saluti,



Alessandra Satta, PhD  
(*Coordinatore del Progetto*)  
Resp. Delegato CNR-IOM UOS Cagliari  
Istituto Officina dei Materiali del CNR  
Unità Organizzativa di Supporto di Cagliari  
c/o Dipartimento di Fisica dell'Università di Cagliari  
Cittadella Universitaria  
09042 - Monserrato (CA)  
Tel.: +39 070 675 4865  
Fax : +39 070 675 4892

Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto Officina dei Materiali

Sede di Istituto Trieste: Area Science Park-Basovizza, Ed. MM Strada Statale 14 Km 163,5 - 34149 Trieste, Italy, ☎ (+39)040 3756411, fax (+39) 040 226767

UOS Trieste: Via Bonomea 265, 34136 Trieste, Italy, ☎ (+39)0403787443, fax (+39)0403787528

UOS Cagliari: Dipartimento di Fisica, Cittadella Universitaria - 09042 Monserrato, Cagliari, Italy ☎ +39-0706754893, fax (+39)0706754892

Sede di lavoro OGG Grenoble: c/o ESRF, 6 rue J. Horowitz, BP220 F-38043 Grenoble Cedex 9 ☎ +33 (0)476 882857, fax +33 (0)476 882855

Sede di lavoro Perugia: Dipartimento di Fisica - Università di Perugia, Via A. Pascoli, 06123 Perugia, Italy ☎ (+39)0755853060, fax (+39)0755852737

Unità trasversale di supporto: Corso Perrone 24, 16152 Genova, ☎ (+39)0106598750, fax -(+39)0106506302  
Partita IVA IT 02118311006 - C.F. 80054330586

Stato di avanzamento dei lavori del progetto:

**Inquinamento da metalli pesanti: un modello teorico dell'assorbimento di ioni metallici da parte di superfici di biominerali.**

Danilo Addari

INTRODUZIONE

La calcite è la forma più stabile del carbonato di calcio,  $\text{CaCO}_3$ , ed è uno dei biominerali più diffusi sulla crosta terrestre. Si tratta, infatti, del materiale costituente sia le rocce calcaree sia i gusci di diverse specie animali. Numerosi studi [1-5] hanno dimostrato che la calcite interagisce con diversi metalli pesanti. Grazie a questa proprietà il minerale potrebbe trovare applicazione nella decontaminazione di siti inquinati come terreni, falde acquifere e corsi d'acqua che si trovano in prossimità di insediamenti industriali, miniere, discariche o nei quali rifiuti contenenti metalli pesanti sono stati sversati, anche a seguito di incidenti durante il loro trasporto. I terreni della zona di Monteponi, nel Sulcis-Iglesiente, nella parte sud-occidentale della Sardegna, possiedono un caratteristico colore rosso dovuto all'accumulo dei materiali di risulta di decenni di attività mineraria e sono ricchi di metalli pesanti. La decontaminazione del territorio contribuirebbe al recupero ed al rilancio di una delle aree dell'Isola più belle ed interessanti sia dal punto di vista naturalistico sia da quello culturale per via della presenza di numerosi impianti dimessi un tempo adibiti all'estrazione ed al trasporto dei minerali, la cosiddetta "archeologia industriale".

A tale scopo risulta di primaria importanza la comprensione dei meccanismi d'interazione tra la calcite ed i contaminanti. Tali meccanismi allo stato attuale non sono stati ancora del tutto chiariti. Diversi studi sperimentali hanno contribuito all'avanzamento delle conoscenze in questo campo [6-9]. Tuttavia diversi importanti parametri, come l'energia di legame metallo-substrato, l'energia di adsorbimento metallo-superficie, meccanismi di reazione ed energie di attivazione delle reazioni metallo-substrato, non sono facilmente determinabili per via sperimentale. I metodi di simulazione numerica permettono a tal proposito di indagare, su scala atomica, e di quantificare quelle grandezze fisiche difficilmente accessibili con gli esperimenti. L'approccio teorico utilizzato in questa prima fase del lavoro è tra quelli cosiddetti "ab initio" e costituisce allo stato attuale il metodo più avanzato per le indagini nell'ambito della struttura della materia. In particolare, la teoria del funzionale della densità (DFT) si trova alla base delle simulazioni finora eseguite.

## ATTIVITÀ SVOLTA

La prima parte dell'attività è stata dedicata all'acquisizione della bibliografia recente più accreditata presente in letteratura insieme agli studi sui metodi di calcolo "ab initio", con riferimento soprattutto alla DFT, applicati a sistemi analoghi da parte di altri gruppi di ricerca.

Sulla base di quanto trovato nella letteratura scientifica è stato impostato un piano di lavoro che prevede di focalizzare lo studio sull'interazione tra la superficie della calcite ed i metalli cadmio e piombo. Questi due elementi sono stati scelti sulla base delle seguenti considerazioni:

1. Da una indagine bibliografica effettuata è risultato che piombo e cadmio sono ancora alla base di numerosi prodotti industriali, ad esempio pigmenti per vernici e batterie ed accumulatori.
2. Per entrambi il Threshold Limit Value (TLV), la concentrazione delle sostanze chimiche disperse alle quali si può rimanere esposti quotidianamente senza compromettere la salute, è assai basso.
3. L'attività estrattiva della zona di Monteponi, che conobbe il suo periodo di maggiore sviluppo tra il 1850 ed 1968, era concentrata soprattutto sulla produzione di zinco e piombo. Il cadmio è poco diffuso nella crosta terrestre ma sovente si trova associato a livello di impurezza ai minerali di zinco.

Il programma di calcolo utilizzato è Quantum-Espresso (QE, <http://www.quantum-espresso.org>), una suite di applicazioni open-source scritte per l'esecuzione di calcoli sulla struttura elettronica basata sulla DFT, onde piane e pseudopotenziali. Quantum-Espresso (QE) necessita di piattaforme di calcolo ad alte prestazioni e della conoscenza del sistema operativo in cui opera.

Per quanto riguarda la parte strettamente tecnica sono state acquisite le nozioni sull'uso del sistema operativo Unix: shell disponibili, comandi per la gestione dei file e delle cartelle, uso degli editor di testo, installazione di programmi mediante compilazione dei file sorgente.

QE è stato installato su un cluster di processori gestiti dal consorzio Cybersar (<http://www.cybersar.com>) che ha messo a disposizione un pacchetto di ore calcolo finanziate anch'esse nell'ambito del progetto.

E' stata acquisita progressivamente padronanza nella gestione del software attraverso la predisposizione degli script di input con prove di calcolo su sistemi a complessità crescente: da piccole molecole a cluster via via più grandi costituiti da un sempre maggiore numero di atomi.

### Impostazione delle simulazioni.

La scelta ed il controllo di alcuni parametri di calcolo quali la dimensione della cella di simulazione (supercella), il numero di funzioni d'onda necessarie per una corretta descrizione delle proprietà elettroniche del sistema, gli effetti di interazione elettrostatica di Van der Waals, la polarizzazione dello spin, per citarne alcuni, sono elementi cruciali per l'accuratezza dei calcoli e per l'affidabilità dei risultati. Questo insieme di operazioni che costituisce lo scheletro sul quale eseguire le simulazioni, comunemente noto come set-up iniziale, è stato eseguito con estrema cura.

In particolare, nell'ambito del generalized gradient approximation (GGA) sono stati usati pseudopotenziali Ultrasoft e, più nello specifico, il funzionale PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof) per il termine che tiene conto degli effetti di correlazione e di scambio degli elettroni. Le equazioni Kohn-Sham spin-polarizzate sono state risolte ricorrendo ad un insieme base di onde piane. E' stato impostato un *cutoff* dell'energia cinetica per le funzioni d'onda elettroniche e per la densità elettronica "aumentata" pari a 32 Ry e 256 Ry, rispettivamente.

Parallelamente a quanto precede, la ricerca bibliografica è proseguita.

### Modellazione degli acqua-ioni di Pb e Cd

Gli acqua-ioni sono ioni, in genere metallici, circondati da un certo numero di molecole d'acqua, assimilabili a quelli che tecnicamente vanno sotto il nome di "ioni complessi" in cui il legante è l'acqua. Normalmente è possibile individuare un certo numero di molecole d'acqua legate direttamente alla specie carica, che va a costituire il primo guscio (shell) di idratazione, ed altre molecole di legante che si dispongono attorno a quelle del primo guscio a formarne un secondo. Lo scopo è quello di studiare l'interazione tra il metallo in questione, nel suo stato di carica divalente, e la superficie della calcite. Questa interazione avviene in ambiente acquoso.

Una volta approntato il set-up dei parametri sono stati eseguiti i calcoli di rilassamento di acqua-ioni di Cd e Pb: procedura iterativa in cui ogni atomo è libero di muoversi lungo la direzione in cui la risultante delle forze interatomiche si annulla. La configurazione finale di minima energia è quella che rappresenta lo stato fondamentale del sistema in oggetto. Partendo da diverse configurazioni iniziali, sono stati studiati gli aqua-ioni di  $Pb^{2+}$  e di  $Cd^{2+}$  con un numero variabile  $n$  di molecole d'acqua. Nel primo caso  $n = 5-9$ . Nel secondo caso sono stati ricostruiti acqua-ioni formati circondando lo ione con un numero di molecole d'acqua variabile da 1 a 15, al fine di completare la prima e la seconda sfera di idratazione.

Per entrambi i casi si sono considerate due celle di simulazione a simmetria cubica con un lato abbastanza grande da garantire il risultato in un sistema isolato ed evitare il rumore numerico

dovuto alla eventuale interazione tra acqua-ioni “immagine”, dovuto alle condizioni periodiche al contorno. I lati della cella considerati sono pari a 30 e 50 a.u. (unità atomiche).

Nel primo anno di attività si è scelto di condurre un’indagine più approfondita sugli acqua-complessi di  $\text{Cd}^{2+}$ : per via delle sue dimensioni simili a quelle del  $\text{Ca}^{2+}$  il Cd può essere inglobato all’interno della struttura della calcite in posizione costituzionale (cfr. *Modellazione del sistema calcite-Cd*). I suoi acqua-ioni sono perciò stati studiati in dettaglio. Le prime due shell di idratazione del  $\text{Cd}^{2+}$  e la prima del  $\text{Pb}^{2+}$  sono state caratterizzate attraverso i calcoli di energia totale.

L’acqua-ione a più bassa energia risultante dai calcoli effettuati è  $[\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Esso presenta 5 molecole di acqua legate direttamente al metallo ed una associata con legame idrogeno a queste. Per ogni configurazione degli acqua-ioni è stata poi calcolata l’energia di legame (Binding Energy,  $E_b$ ) ottenuta dalla soluzione della seguente relazione:

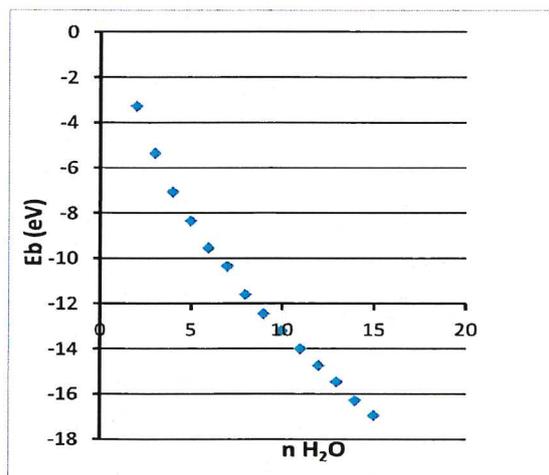
$$E_b = E_{\text{tot}}[M^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n] - \{E_{\text{tot}}[M^{2+}(\text{H}_2\text{O})] + (n-1)E_{\text{tot}}[\text{H}_2\text{O}]\}$$

In questa formula  $E_{\text{tot}}[M^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n]$  rappresenta l’energia totale del sistema costituito dallo ione metallico nello stato di carica divalente circondato da  $n$  molecole d’acqua,  $E_{\text{tot}}[M^{2+}(\text{H}_2\text{O})]$  indica l’energia dello ione metallico carico legato ad una singola molecola d’acqua (sistema scelto come riferimento) e  $E_{\text{tot}}[\text{H}_2\text{O}]$  è l’energia della molecola d’acqua isolata. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente Tabella 1. Gli acqua-ioni del Cd nei quali sono presenti da 2 a 5 molecole di acqua hanno dato luogo ad un’unica configurazione dopo il rilassamento. Due diverse geometrie sono risultate dopo i calcoli di rilassamento a seguito dell’aggiunta di una sesta molecola d’acqua, in funzione della sua posizione iniziale, in un caso più lontana dal metallo e nell’altro più vicina:  $[\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Il primo acqua-ione presenta la sesta molecola nel secondo guscio di idratazione, nel secondo essa risulta incorporata nel primo guscio. Queste due diverse geometrie sono state prese come base per la crescita del secondo guscio di idratazione mediante il successivo incremento del numero di molecole di acqua, da cui i due diversi valori di energia riportati nella Tabella 1.

**Tabella 1** Energie di legame degli acqua-ioni di  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  dopo rilassamento in funzione del numero e disposizione iniziale delle molecole di acqua, delle dimensioni della cella, dell'applicazione della correzione di Van der Waals. Configurazione 1:  $[Cd^{2+}(H_2O)_5]*H_2O$  Configurazione 2:  $[Cd^{2+}(H_2O)_6]$ . Caselle vuote nelle colonne di  $Cd^{2+}$  sono indicative di calcoli in corso al momento della redazione della presente relazione

n mol di $H_2O$	Lato cella (a.u.)	$Pb^{2+}$		$Cd^{2+}$	
		Energia di legame (Ry)		Energia di legame (Ry)	
		No VdW	VdW	Configurazione 1	Configurazione 2
2	30			-0.24141683	
	50			-0.24202930	
3	30			-0.39528753	
	50			-0.39463186	
4	30			-0.52107743	
	50			-0.51969783	
5	30	-0.45584080	-0.47233155	-0.61371157	
	50	-0.45309756	-0.46923281	-0.61134169	
6	30	-0.51942336	-0.54025433	-0.70227111	-0.69639183
	50	-0.51707244	-0.53490342	-0.69964016	-0.69960888
7	30	-0.57190512	-0.59818165	-0.76062966	-0.77337556
	50	-0.56755165	-0.59310461	-0.77910913	-0.76939126
8	30	-0.65571781	-0.66214132	-0.85406697	-0.84900563
	50	-0.61756375	-0.65031221	-0.84522422	
9	30	-0.71203432	-0.74188821	-0.91666126	-0.92316832
	50	-0.69993663	-0.72086831	-0.91980899	
10	30			-0.97049830	-0.97466041
11	30			-1.03088077	-1.02429563
12	30			-1.085301581	-1.079897571
13	30			-1.13870405	
14	30			-1.19882949	
15	30			-1.24799001	

La Figura 1 mostra la diminuzione della  $E_b$  all'aumentare del numero di molecole d'acqua totali che circondano lo ione metallico e completano in sequenza la prima shell di idratazione e le successive. Sono in corso i calcoli su cluster di dimensioni via via crescenti per verificare eventuali correlazioni tra la prima, la seconda ed eventualmente la terza sfera di idratazione.



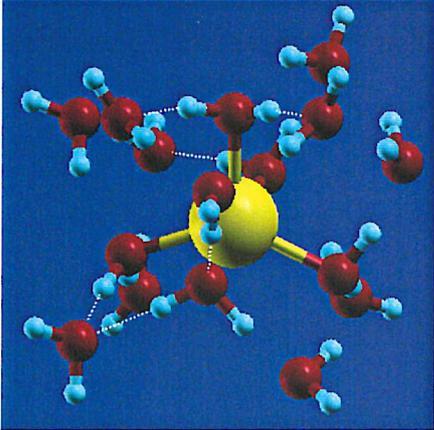
**Figura 1** Grafico dell'energia di legame ( $E_b$  in eV) in funzione del numero totale di molecole d'acqua attorno a  $Cd^{2+}$ . I dati sono relativi ai calcoli condotti ponendo il sistema metallo-acqua in una cella di lato pari a 30 a.u. (lo stesso andamento si osserva in cella di lato 50 a.u e conferma il fatto che la cella di simulazione a lato minore e' sufficiente a descrivere in modo accurato il sistema).

La geometria risultante dalla configurazione di minimo energetico è riassunta nelle Tabelle 2, 3. Gli acqua-ioni col maggior numero di molecole d'acqua sono mostrati a titolo di esempio. I dati ottenuti sulla struttura geometrica (le distanze di legame e gli angoli di legame) sono in buon accordo con i dati riportati nella letteratura [11-12].

**Tabella 2** Esempio di geometria degli acqua-ioni del Pb (le visualizzazioni grafiche sono ottenute attraverso XCrysDen (<http://www.xcrysden.org>))

n molecole acqua	Note	Geometria
9	<b>Lato cella 30 a.u.</b>	

**Tabella 3** Esempio di geometria degli acqua-ioni del Cd

n molecole acqua	Note	Geometria
16	<b>Lato cella 30 a.u.</b>	

E' stato calcolato il gap HOMO-LUMO dei cluster di  $\text{Cd}^{2+}$ . Esso rappresenta la differenza tra il valore dell'energia associata al più basso orbitale non occupato (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e quella corrispondente al più alto orbitale occupato (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital). Si tratta di una quantità che costituisce un indice della stabilità cinetica della molecola [13, 14]. I risultati sono riportati nella seguente Tabella 4.

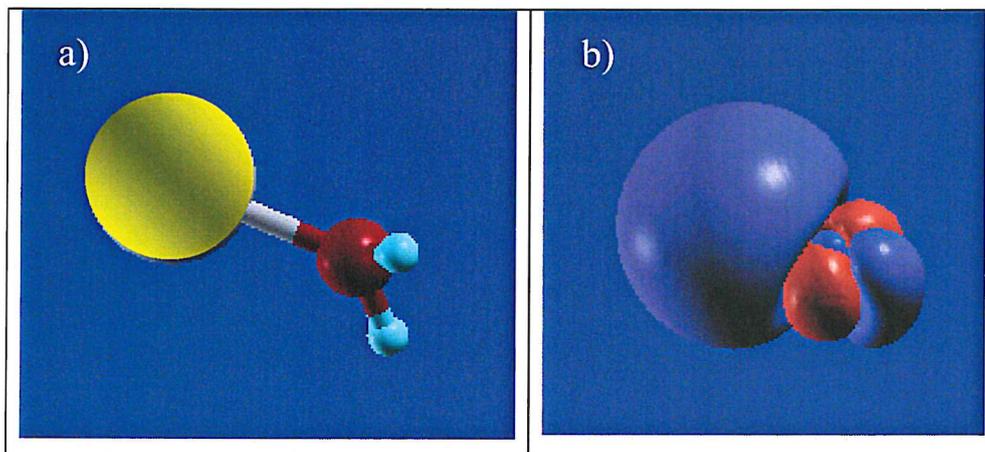
**Tabella 4** Gap di energia HOMO-LUMO per gli acqua-ioni di  $\text{Cd}^{2+}$ 

n $\text{H}_2\text{O}$	HOMO-LUMO gap (eV)
1	2.69
2	4.77
3	4.95
4	5.41
5	5.67
6	5.51
7	5.45
8	5.63
9	5.27
10	5.36
11	5.40
12	5.13
13	4.79
14	5.02
15	5.06

Per mettere in evidenza eventuali correlazioni tra il gap ed il numero di molecole d'acqua sono in corso ulteriori calcoli su cluster più estesi.

Da quelli attualmente a disposizione riportati nella Tabella 4 si evince che il valore medio del gap si attesta intorno a 5 eV per gli acqua-ioni esaminati.

La rappresentazione grafica degli stati HOMO e LUMO è illustrata in Figura 2 dove, per un sistema di riferimento  $\text{Cd}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$  (Figura 2a), si identifica con il colore blu (Figura 2b) la isosuperficie corrispondente al LUMO e con il colore rosso quella associata al HOMO.



**Figura 2** a) Rappresentazione “ball and stick” del cluster  $\text{Cd}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ ; b) Rappresentazione HOMO-LUMO sullo stesso sistema (vedi testo).

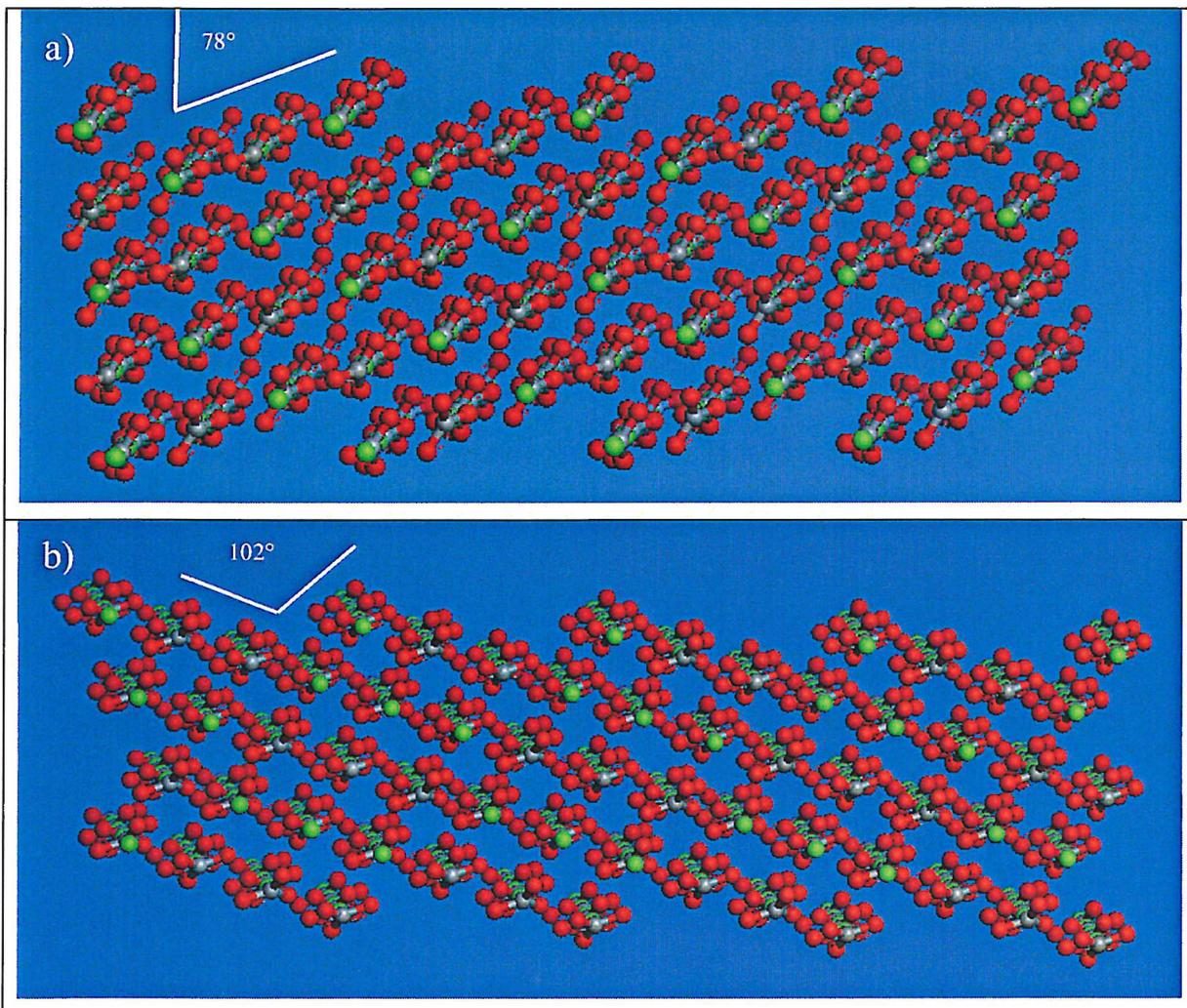
Nell'esempio di Figura 2b, come ci si aspettava, la isosuperficie che rappresenta il LUMO è concentrata sullo ione  $\text{Cd}^{2+}$  e sugli ioni  $\text{H}^+$ , quella che evidenzia i più alti stati occupati (HOMO) sull'ossigeno. Tali rappresentazioni consentono di visualizzare la distribuzione della carica anche in cluster più complessi.

#### Modellazione della superficie di calcite.

E' stato dimostrato sperimentalmente che la superficie più stabile dei cristalli di calcite, nota come superficie di sfaldamento, è la  $(10\bar{1}4)$ . Sperimentalmente si osserva come sia la crescita che la dissoluzione dei cristalli di calcite crei dei gradini (step) naturali sulla superficie di sfaldamento. In particolare, gli step a più bassa energia sulla superficie  $(10\bar{1}4)$  sono orientati lungo le direzioni non equivalenti  $\langle\bar{4}81\rangle$  e  $\langle\bar{4}41\rangle$  le quali formano due angoli pari a  $78^\circ$  o di  $102^\circ$ , rispettivamente, con il piano  $(10\bar{1}4)$ . Per riprodurre la stessa tipologia di gradini in una cella di simulazione in cui sono presenti le condizioni periodiche al contorno, si fa uso di superfici vicinali: superfici periodiche a gradini, ad alto indice di simmetria che abbiano le stesse caratteristiche geometriche dei gradini che si vogliono studiare. Nel caso specifico della calcite, la superficie  $(318)$  risulta equivalente ad un piano  $(10\bar{1}4)$  contenente una fila di gradini monoatomici ad angolo acuto ( $78^\circ$ ). Allo stesso

modo, la superficie  $(3\bar{1}\bar{2}16)$ , equivale ad una fila lineare di gradini ad angolo ottuso ( $102^\circ$ ) sul piano  $(10\bar{1}4)$ . I due tipi di superficie sono stati ottenuti tagliando una porzione di cristallo secondo le direzioni cristalline suddette. Sono state prese in considerazione superfici di calcite di entrambe le simmetrie formate da un numero di piani cristallini variabile da 2 a 6. Una serie di test ha evidenziato che 4 piani cristallini forniscono una buona rappresentazione della superficie. Si tratta di un compromesso tra l'estensione del sistema che da un lato riproduce in modo accurato le caratteristiche fisico-chimiche delle interazioni e dall'altro rende lo sforzo computazionale (per quanto oneroso) non proibitivo.

Le superfici  $(318)$  e  $(3\bar{1}\bar{2}16)$  sono state scelte per lo studio dell'adsorbimento. Le strutture rilassate sono illustrate in Figura 3. I parametri reticolari teorici calcolati per la calcite in forma esagonale,  $a = 5.0539 \text{ \AA}$  e  $c = 16.936 \text{ \AA}$  coincidono entro l'1% con quelli sperimentali  $a_{\text{exp}} = 4.9896(2) \text{ \AA}$  and  $c_{\text{exp}} = 17.061(11) \text{ \AA}$ .



**Figura 3** Superfici di calcite usate nelle simulazioni. a) Superficie  $(318)$  rilassata con il caratteristico gradino ad angolo acuto b) Superficie  $(3\bar{1}\bar{2}16)$  rilassata con il caratteristico gradino ad angolo ottuso

### Modellazione del sistema calcite-Cd

Una volta ottenuta la configurazione di minima energia per ciascuna delle superfici sono stati avviati i calcoli per studiare l'interazione tra gli acqua-ioni e la calcite. Si è scelto di iniziare l'indagine dal sistema Cd-calcite, interessante in virtù del fatto che studi sperimentali mostrano un effetto di diffusione di ioni Cd nel reticolo della calcite [9]. Le dimensioni del catione  $\text{Cd}^{2+}$ , simili a quelle del  $\text{Ca}^{2+}$ , gli permetterebbero di occupare un sito reticolare sostituzionale al posto del  $\text{Ca}^{2+}$  nel minerale.

L'acqua-ione del  $\text{Cd}^{2+}$  a più bassa energia,  $[\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5]^+\text{H}_2\text{O}$  è stato posizionato secondo diverse orientazioni iniziali sulle superfici (318) e  $(3\bar{1}\bar{2}16)$  della calcite. L'energia di adsorbimento è stata calcolata mediante la formula:

$$E_{ads}^q = E_{calcite+acqua-ione}^q - (E_{calcite}^0 + E_{acqua-ione}^0) + q\mu_e$$

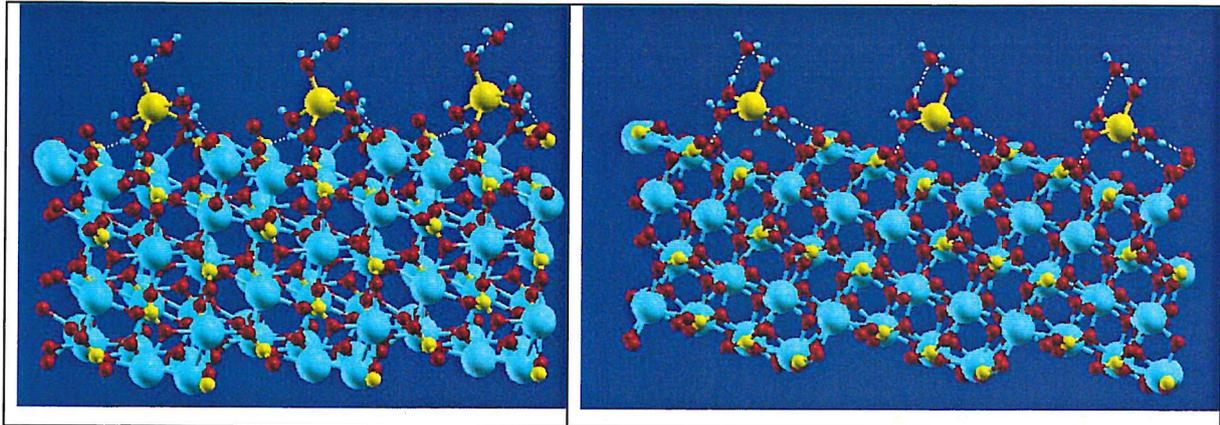
ove  $q$  è la carica del sistema, in questo caso  $+2$ ,  $E_{calcite+acqua-ione}^q$  è l'energia del sistema [superficie calcite + acqua-ione] con carica  $q$ ,  $E_{calcite}^0$  è l'energia totale della superficie di calcite neutra,  $E_{acqua-ione}^0$  è l'energia totale dell'acqua-ione neutro,  $\mu_e$  è il potenziale chimico, l'energia necessaria per sottrarre un elettrone dal sistema. La quantità  $q\mu_e$  rappresenta quindi l'energia che occorre spendere per sottrarre  $q$  elettroni dal sistema. Il valore del potenziale chimico è compreso tra 0 e  $E_{gap}$ , ove  $E_{gap}$  è l'energia del gap dell'intero sistema superficie+molecole. Il gap è stato valutato attraverso il calcolo della densità degli stati del sistema ed è risultato pari a 3.91 eV per la superficie con step acuti (318) e 4.08 eV la superficie a step ottusi.

In via del tutto preliminare, la configurazione più favorevole risulta essere quella cui compete una energia di assorbimento pari a :

-326.8 kJ/mol (superficie con step acuti)

-371.2 kJ/mol (superficie con step ottusi)

In entrambi i casi uno strato d'acqua si interpone tra lo ione metallico e la superficie del biominerale, come mostrato in Figura 4.



**Figura 4** Interazione dell'acqua-ione  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$  con la superficie con step acuti (a) e con step ottusi (b) della calcite. Le linee bianche tratteggiate rappresentano legami idrogeno.

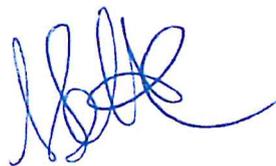
Durante il calcolo le coordinate dello strato basale di ioni della calcite sono tenute bloccate in modo da simulare i vincoli da parte del bulk del cristallo.

I risultati ottenuti sono stati presentati con una comunicazione a poster nel corso della conferenza del European Materials Research Society (EMRS), Varsavia dal 17 al 21 settembre 2012 [15].

Sono attualmente in corso calcoli di dinamica molecolare con il metodo Car-Parrinello volti a chiarire in che modo il catione  $\text{Cd}^{2+}$  interagisce con la calcite, quale ruolo svolge l'acqua in questo processo, quali modificazioni strutturali intervengono sul sistema substrato-acquione. La dinamica molecolare consentirà di proporre un meccanismo di interazione tra il metallo pesante idratato ed i due tipi di superficie della calcite. Attraverso calcoli di metadinamica si intende inoltre indagare su come lo ione  $\text{Cd}^{2+}$  è incorporato nella struttura della calcite durante la crescita del minerale ed avere una stima delle barriere energetiche in gioco nel fenomeno della diffusione del metallo nel reticolo. Secondo i risultati sperimentali ottenuti da Reeder [9] il Cd sarebbe incorporato preferibilmente negli step acuti  $\langle \bar{4}41 \rangle$ .

## Bibliografia

- [1] Harter, R. D. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1983**, *47*, 47-51
- [2] Elliott, H. A., Liberati, M. R., Huang, C. P. *J. Environ. Qual.* **1986**, *15*, 214-219
- [3] Davis, J. A., Fuller, C. C., Cook, A. D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 1477-1490
- [4] Zachara, J. M., Cowan, C. E., Resch, C. T. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55*, 1549-1562
- [5] Go'mez del Ri'oa, J.A., Morandoa, P.J., Ciceronea, D.S. *J. Environ. Manage.* **2004**, *71*, 169-177
- [6] Hausner, D. B., Reeder, R. J., Strongin, D. R. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *305*, 101-110
- [7] Chada, V. G. R., Hausner, Strongin, D. R. D. B., Reeder, Rouff, A. A., R. J., *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 350-360
- [8] Paquette, J., Reeder, R. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 735-749
- [9] Reeder, R. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 1543-1552
- [10] Kokalj A., *Comp. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 155
- [11] D'Angelo, P., Chillemi, G. Barone, V., Mancini, G., Sanna N. and Persson, I. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9178 - 9185
- [12] Hofer, T. S., Rode, B. M., *J. Chem Phys.* 2004, *121*, 6406-6411
- [13] Aihara J., *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 134-138
- [14] Schmalz T. G., Seitz, W. A., Klein, D. J. and Hite, G. E., *J. Am. Chem. SOC.* **1988**, *110*, 1113-1127
- [15] Danilo Addari and Alessandra Satta, Coprecipitation of Cd(II) aqua-ion on calcite surface from first principles - EMRS 2012 FALL MEETING, Varsavia, 17-21 settembre 2012 (poster)



Stato di avanzamento dei lavori del progetto:

**Inquinamento da metalli pesanti: un modello teorico dell'assorbimento di ioni metallici da parte di superfici di biominerali.**

Danilo Addari

INTRODUZIONE

La calcite è la forma più stabile del carbonato di calcio,  $\text{CaCO}_3$ , ed è uno dei biominerali più diffusi sulla crosta terrestre. Si tratta, infatti, del materiale costituente sia le rocce calcaree sia i gusci di diverse specie animali. Numerosi studi [1-5] hanno dimostrato che la calcite interagisce con diversi metalli pesanti. Grazie a questa proprietà il minerale potrebbe trovare applicazione nella decontaminazione di siti inquinati come terreni, falde acquifere e corsi d'acqua che si trovano in prossimità di insediamenti industriali, miniere, discariche o nei quali rifiuti contenenti metalli pesanti sono stati sversati, anche a seguito di incidenti durante il loro trasporto. I terreni della zona di Monteponi, nel Sulcis-Iglesiente, nella parte sud-occidentale della Sardegna, possiedono un caratteristico colore rosso dovuto all'accumulo dei materiali di risulta di decenni di attività mineraria e sono ricchi di metalli pesanti. La decontaminazione del territorio contribuirebbe al recupero ed al rilancio di una delle aree dell'Isola più belle ed interessanti sia dal punto di vista naturalistico sia da quello culturale per via della presenza di numerosi impianti dimessi un tempo adibiti all'estrazione ed al trasporto dei minerali, la cosiddetta "archeologia industriale".

A tale scopo risulta di primaria importanza la comprensione dei meccanismi d'interazione tra la calcite ed i contaminanti. Tali meccanismi allo stato attuale non sono stati ancora del tutto chiariti. Diversi studi sperimentali hanno contribuito all'avanzamento delle conoscenze in questo campo [6-9]. Tuttavia diversi importanti parametri, come l'energia di legame metallo-substrato, l'energia di adsorbimento metallo-superficie, meccanismi di reazione ed energie di attivazione delle reazioni metallo-substrato, non sono facilmente determinabili per via sperimentale. I metodi di simulazione numerica permettono a tal proposito di indagare, su scala atomica, e di quantificare quelle grandezze fisiche difficilmente accessibili con gli esperimenti. L'approccio teorico utilizzato in questa prima fase del lavoro è tra quelli cosiddetti "ab initio" e costituisce allo stato attuale il metodo più avanzato per le indagini nell'ambito della struttura della materia. In particolare, la teoria del funzionale della densità (DFT) si trova alla base delle simulazioni finora eseguite.

## ATTIVITÀ SVOLTA

La prima parte dell'attività è stata dedicata all'acquisizione della bibliografia recente più accreditata presente in letteratura insieme agli studi sui metodi di calcolo "ab initio", con riferimento soprattutto alla DFT, applicati a sistemi analoghi da parte di altri gruppi di ricerca.

Sulla base di quanto trovato nella letteratura scientifica è stato impostato un piano di lavoro che prevede di focalizzare lo studio sull'interazione tra la superficie della calcite ed i metalli cadmio e piombo. Questi due elementi sono stati scelti sulla base delle seguenti considerazioni:

1. Da una indagine bibliografica effettuata è risultato che piombo e cadmio sono ancora alla base di numerosi prodotti industriali, ad esempio pigmenti per vernici e batterie ed accumulatori.
2. Per entrambi il Threshold Limit Value (TLV), la concentrazione delle sostanze chimiche disperse alle quali si può rimanere esposti quotidianamente senza compromettere la salute, è assai basso.
3. L'attività estrattiva della zona di Monteponi, che conobbe il suo periodo di maggiore sviluppo tra il 1850 ed 1968, era concentrata soprattutto sulla produzione di zinco e piombo. Il cadmio è poco diffuso nella crosta terrestre ma sovente si trova associato a livello di impurezza ai minerali di zinco.

Il programma di calcolo utilizzato è Quantum-Espresso (QE, <http://www.quantum-espresso.org>), una suite di applicazioni open-source scritte per l'esecuzione di calcoli sulla struttura elettronica basata sulla DFT, onde piane e pseudopotenziali. Quantum-Espresso (QE) necessita di piattaforme di calcolo ad alte prestazioni e della conoscenza del sistema operativo in cui opera.

Per quanto riguarda la parte strettamente tecnica sono state acquisite le nozioni sull'uso del sistema operativo Unix: shell disponibili, comandi per la gestione dei file e delle cartelle, uso degli editor di testo, installazione di programmi mediante compilazione dei file sorgente.

QE è stato installato su un cluster di processori gestiti dal consorzio Cybersar (<http://www.cybersar.com>) che ha messo a disposizione un pacchetto di ore calcolo finanziate anch'esse nell'ambito del progetto.

E' stata acquisita progressivamente padronanza nella gestione del software attraverso la predisposizione degli script di input con prove di calcolo su sistemi a complessità crescente: da piccole molecole a cluster via via più grandi costituiti da un sempre maggiore numero di atomi.

### Impostazione delle simulazioni.

La scelta ed il controllo di alcuni parametri di calcolo quali la dimensione della cella di simulazione (supercella), il numero di funzioni d'onda necessarie per una corretta descrizione delle proprietà elettroniche del sistema, gli effetti di interazione elettrostatica di Van der Waals, la polarizzazione dello spin, per citarne alcuni, sono elementi cruciali per l'accuratezza dei calcoli e per l'affidabilità dei risultati. Questo insieme di operazioni che costituisce lo scheletro sul quale eseguire le simulazioni, comunemente noto come set-up iniziale, è stato eseguito con estrema cura.

In particolare, nell'ambito del generalized gradient approximation (GGA) sono stati usati pseudopotenziali Ultrasoft e, più nello specifico, il funzionale PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof) per il termine che tiene conto degli effetti di correlazione e di scambio degli elettroni. Le equazioni Kohn-Sham spin-polarizzate sono state risolte ricorrendo ad un insieme base di onde piane. E' stato impostato un *cutoff* dell'energia cinetica per le funzioni d'onda elettroniche e per la densità elettronica "aumentata" pari a 32 Ry e 256 Ry, rispettivamente.

Parallelamente a quanto precede, la ricerca bibliografica è proseguita.

### Modellazione degli acqua-ioni di Pb e Cd

Gli acqua-ioni sono ioni, in genere metallici, circondati da un certo numero di molecole d'acqua, assimilabili a quelli che tecnicamente vanno sotto il nome di "ioni complessi" in cui il legante è l'acqua. Normalmente è possibile individuare un certo numero di molecole d'acqua legate direttamente alla specie carica, che va a costituire il primo guscio (shell) di idratazione, ed altre molecole di legante che si dispongono attorno a quelle del primo guscio a formarne un secondo. Lo scopo è quello di studiare l'interazione tra il metallo in questione, nel suo stato di carica divalente, e la superficie della calcite. Questa interazione avviene in ambiente acquoso.

Una volta approntato il set-up dei parametri sono stati eseguiti i calcoli di rilassamento di acqua-ioni di Cd e Pb: procedura iterativa in cui ogni atomo è libero di muoversi lungo la direzione in cui la risultante delle forze interatomiche si annulla. La configurazione finale di minima energia è quella che rappresenta lo stato fondamentale del sistema in oggetto. Partendo da diverse configurazioni iniziali, sono stati studiati gli aqua-ioni di  $Pb^{2+}$  e di  $Cd^{2+}$  con un numero variabile  $n$  di molecole d'acqua. Nel primo caso  $n = 5-9$ . Nel secondo caso sono stati ricostruiti acqua-ioni formati circondando lo ione con un numero di molecole d'acqua variabile da 1 a 15, al fine di completare la prima e la seconda sfera di idratazione.

Per entrambi i casi si sono considerate due celle di simulazione a simmetria cubica con un lato abbastanza grande da garantire il risultato in un sistema isolato ed evitare il rumore numerico

dovuto alla eventuale interazione tra acqua-ioni “immagine”, dovuto alle condizioni periodiche al contorno. I lati della cella considerati sono pari a 30 e 50 a.u. (unità atomiche).

Nel primo anno di attività si è scelto di condurre un’indagine più approfondita sugli acqua-complessi di  $\text{Cd}^{2+}$ : per via delle sue dimensioni simili a quelle del  $\text{Ca}^{2+}$  il Cd può essere inglobato all’interno della struttura della calcite in posizione costituzionale (cfr. *Modellazione del sistema calcite-Cd*). I suoi acqua-ioni sono perciò stati studiati in dettaglio. Le prime due shell di idratazione del  $\text{Cd}^{2+}$  e la prima del  $\text{Pb}^{2+}$  sono state caratterizzate attraverso i calcoli di energia totale.

L’acqua-ione a più bassa energia risultante dai calcoli effettuati è  $[\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Esso presenta 5 molecole di acqua legate direttamente al metallo ed una associata con legame idrogeno a queste. Per ogni configurazione degli acqua-ioni è stata poi calcolata l’energia di legame (Binding Energy,  $E_b$ ) ottenuta dalla soluzione della seguente relazione:

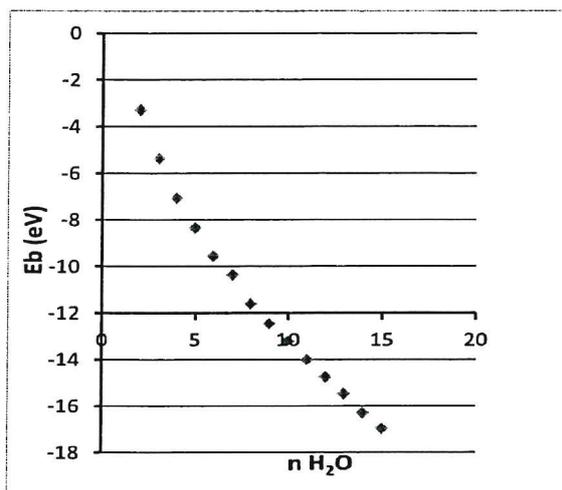
$$E_b = E_{tot}[M^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n] - \{E_{tot}[M^{2+}(\text{H}_2\text{O})] + (n-1)E_{wat}[\text{H}_2\text{O}]\}$$

In questa formula  $E_{tot}[M^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n]$  rappresenta l’energia totale del sistema costituito dallo ione metallico nello stato di carica divalente circondato da  $n$  molecole d’acqua,  $E_{tot}[M^{2+}(\text{H}_2\text{O})]$  indica l’energia dello ione metallico carico legato ad una singola molecola d’acqua (sistema scelto come riferimento) e  $E_{wat}[\text{H}_2\text{O}]$  è l’energia della molecola d’acqua isolata. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente Tabella 1. Gli acqua-ioni del Cd nei quali sono presenti da 2 a 5 molecole di acqua hanno dato luogo ad un’unica configurazione dopo il rilassamento. Due diverse geometrie sono risultate dopo i calcoli di rilassamento a seguito dell’aggiunta di una sesta molecola d’acqua, in funzione della sua posizione iniziale, in un caso più lontana dal metallo e nell’altro più vicina:  $[\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Il primo acqua-ione presenta la sesta molecola nel secondo guscio di idratazione, nel secondo essa risulta incorporata nel primo guscio. Queste due diverse geometrie sono state prese come base per la crescita del secondo guscio di idratazione mediante il successivo incremento del numero di molecole di acqua, da cui i due diversi valori di energia riportati nella Tabella 1.

**Tabella 1** Energie di legame degli acqua-ioni di  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  dopo rilassamento in funzione del numero e disposizione iniziale delle molecole di acqua, delle dimensioni della cella, dell'applicazione della correzione di Van der Waals. Configurazione 1:  $[Cd^{2+}(H_2O)_5]*H_2O$  Configurazione 2:  $[Cd^{2+}(H_2O)_6]$ . Caselle vuote nelle colonne di  $Cd^{2+}$  sono indicative di calcoli in corso al momento della redazione della presente relazione

n mol di $H_2O$	Lato cella (a.u.)	$Pb^{2+}$		$Cd^{2+}$	
		Energia di legame (Ry)		Energia di legame (Ry)	
		No VdW	VdW	Configurazione 1	Configurazione 2
2	30			-0.24141683	
	50			-0.24202930	
3	30			-0.39528753	
	50			-0.39463186	
4	30			-0.52107743	
	50			-0.51969783	
5	30	-0.45584080	-0.47233155	-0.61371157	
	50	-0.45309756	-0.46923281	-0.61134169	
6	30	-0.51942336	-0.54025433	-0.70227111	-0.69639183
	50	-0.51707244	-0.53490342	-0.69964016	-0.69960888
7	30	-0.57190512	-0.59818165	-0.76062966	-0.77337556
	50	-0.56755165	-0.59310461	-0.77910913	-0.76939126
8	30	-0.65571781	-0.66214132	-0.85406697	-0.84900563
	50	-0.61756375	-0.65031221	-0.84522422	
9	30	-0.71203432	-0.74188821	-0.91666126	-0.92316832
	50	-0.69993663	-0.72086831	-0.91980899	
10	30			-0.97049830	-0.97466041
11	30			-1.03088077	-1.02429563
12	30			-1.085301581	-1.079897571
13	30			-1.13870405	
14	30			-1.19882949	
15	30			-1.24799001	

La Figura 1 mostra la diminuzione della  $E_b$  all'aumentare del numero di molecole d'acqua totali che circondano lo ione metallico e completano in sequenza la prima shell di idratazione e le successive. Sono in corso i calcoli su cluster di dimensioni via via crescenti per verificare eventuali correlazioni tra la prima, la seconda ed eventualmente la terza sfera di idratazione.



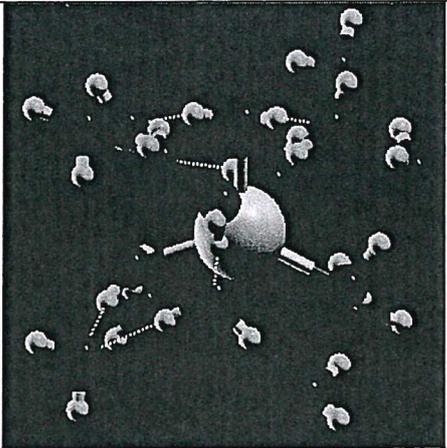
**Figura 1** Grafico dell'energia di legame ( $E_b$  in eV) in funzione del numero totale di molecole d'acqua attorno a  $Cd^{2+}$ . I dati sono relativi ai calcoli condotti ponendo il sistema metallo-acqua in una cella di lato pari a 30 a.u. (lo stesso andamento si osserva in cella di lato 50 a.u. e conferma il fatto che la cella di simulazione a lato minore e' sufficiente a descrivere in modo accurato il sistema).

La geometria risultante dalla configurazione di minimo energetico è riassunta nelle Tabelle 2, 3. Gli acqua-ioni col maggior numero di molecole d'acqua sono mostrati a titolo di esempio. I dati ottenuti sulla struttura geometrica (le distanze di legame e gli angoli di legame) sono in buon accordo con i dati riportati nella letteratura [11-12].

**Tabella 2** Esempio di geometria degli acqua-ioni del Pb (le visualizzazioni grafiche sono ottenute attraverso XCrysDen (<http://www.xcrysden.org>))

n molecole acqua	Note	Geometria
9	Lato cella 30 a.u.	

**Tabella 3** Esempio di geometria degli acqua-ioni del Cd

n molecole acqua	Note	Geometria
16	Lato cella 30 a.u.	

E' stato calcolato il gap HOMO-LUMO dei cluster di  $\text{Cd}^{2+}$ . Esso rappresenta la differenza tra il valore dell'energia associata al più basso orbitale non occupato (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e quella corrispondente al più alto orbitale occupato (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital). Si tratta di una quantità che costituisce un indice della stabilità cinetica della molecola [13, 14]. I risultati sono riportati nella seguente Tabella 4.

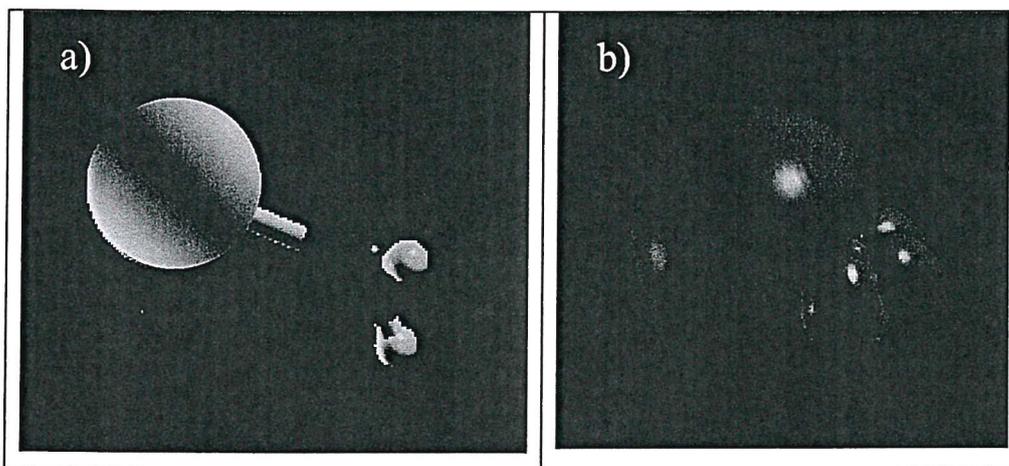
**Tabella 4** Gap di energia HOMO-LUMO per gli acqua-ioni di  $\text{Cd}^{2+}$ 

n $\text{H}_2\text{O}$	HOMO-LUMO gap (eV)
1	2.69
2	4.77
3	4.95
4	5.41
5	5.67
6	5.51
7	5.45
8	5.63
9	5.27
10	5.36
11	5.40
12	5.13
13	4.79
14	5.02
15	5.06

Per mettere in evidenza eventuali correlazioni tra il gap ed il numero di molecole d'acqua sono in corso ulteriori calcoli su cluster più estesi.

Da quelli attualmente a disposizione riportati nella Tabella 4 di evince che il valore medio del gap si attesta intorno a 5 eV per gli acqua-ioni esaminati.

La rappresentazione grafica degli stati HOMO e LUMO è illustrata in Figura 2 dove, per un sistema di riferimento  $\text{Cd}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$  (Figura 2a), si identifica con il colore blu (Figura 2b) la isosuperficie corrispondente al LUMO e con il colore rosso quella associata al HOMO.



**Figura 2** a) Rappresentazione “ball and stick” del cluster  $\text{Cd}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ ; b) Rappresentazione HOMO-LUMO sullo stesso sistema (vedi testo).

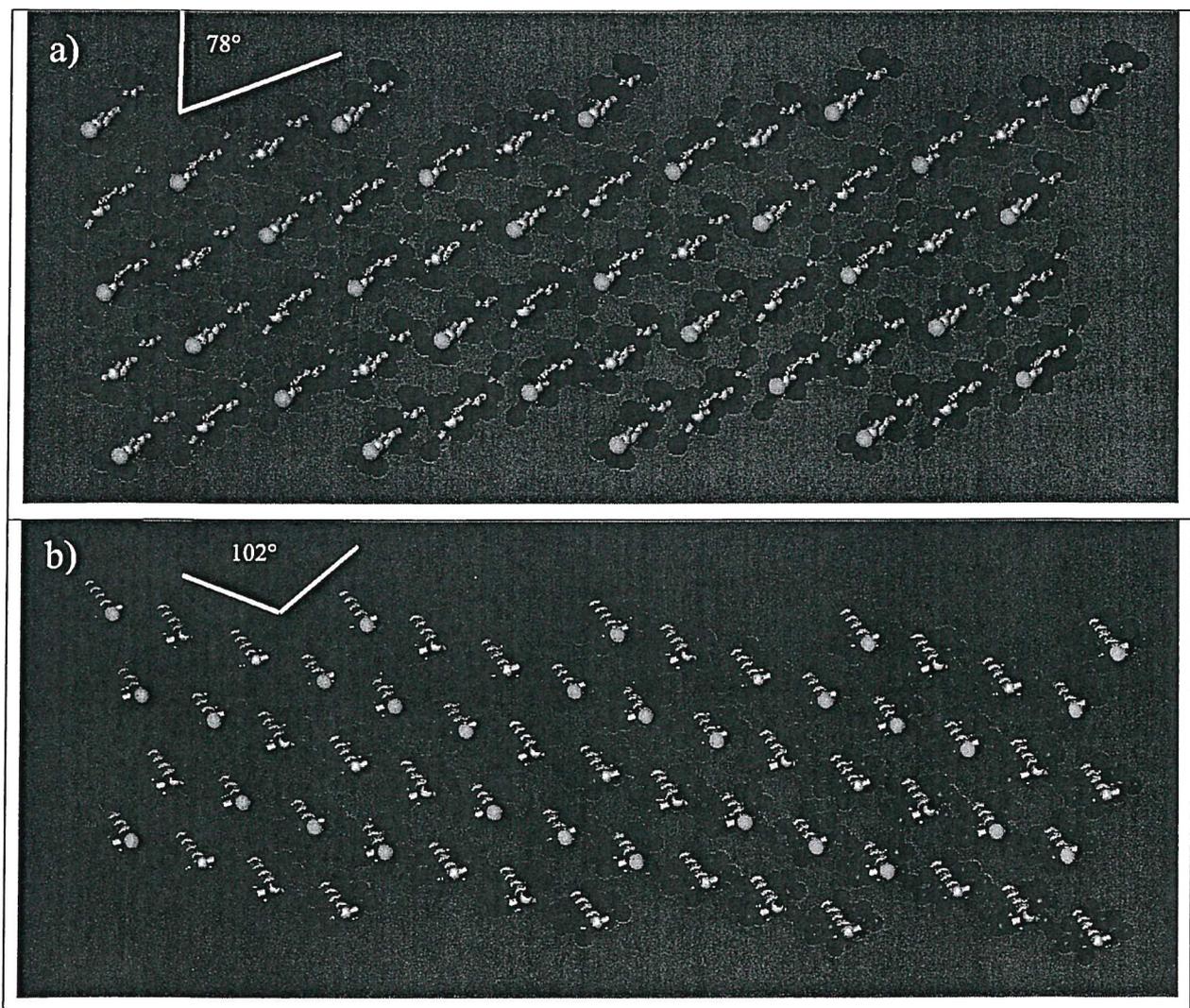
Nell'esempio di Figura 2b, come ci si aspettava, la isosuperficie che rappresenta il LUMO e' concentrata sullo ione  $\text{Cd}^{2+}$  e sugli ioni  $\text{H}^+$ , quella che evidenzia i più alti stati occupati (HOMO) sull'ossigeno. Tali rappresentazioni consentono di visualizzare la distribuzione della carica anche in cluster più complessi.

#### Modellazione della superficie di calcite.

E' stato dimostrato sperimentalmente che la superficie più stabile dei cristalli di calcite, nota come superficie di sfaldamento, è la  $(10\bar{1}4)$ . Sperimentalmente si osserva come sia la crescita che la dissoluzione dei cristalli di calcite crei dei gradini (step) naturali sulla superficie di sfaldamento. In particolare, gli step a più bassa energia sulla superficie  $(10\bar{1}4)$  sono orientati lungo le direzioni non equivalenti  $\langle\bar{4}81\rangle$  e  $\langle\bar{4}41\rangle$  le quali formano due angoli pari a  $78^\circ$  o di  $102^\circ$ , rispettivamente, con il piano  $(10\bar{1}4)$ . Per riprodurre la stessa tipologia di gradini in una cella di simulazione in cui sono presenti le condizioni periodiche al contorno, si fa uso di superfici vicinali: superfici periodiche a gradini, ad alto indice di simmetria che abbiano le stesse caratteristiche geometriche dei gradini che si vogliono studiare. Nel caso specifico della calcite, la superficie  $(318)$  risulta equivalente ad un piano  $(10\bar{1}4)$  contenente una fila di gradini monoatomici ad angolo acuto ( $78^\circ$ ). Allo stesso

modo, la superficie  $(3\bar{1}\bar{2}16)$ , equivale ad una fila lineare di gradini ad angolo ottuso ( $102^\circ$ ) sul piano  $(10\bar{1}4)$ . I due tipi di superficie sono stati ottenuti tagliando una porzione di cristallo secondo le direzioni cristalline suddette. Sono state prese in considerazione superfici di calcite di entrambe le simmetrie formate da un numero di piani cristallini variabile da 2 a 6. Una serie di test ha evidenziato che 4 piani cristallini forniscono una buona rappresentazione della superficie. Si tratta di un compromesso tra l'estensione del sistema che da un lato riproduce in modo accurato le caratteristiche fisico-chimiche delle interazioni e dall'altro rende lo sforzo computazionale (per quanto oneroso) non proibitivo.

Le superfici  $(318)$  e  $(3\bar{1}\bar{2}16)$  sono state scelte per lo studio dell'adsorbimento. Le strutture rilassate sono illustrate in Figura 3. I parametri reticolari teorici calcolati per la calcite in forma esagonale,  $a = 5.0539 \text{ \AA}$  e  $c = 16.936 \text{ \AA}$  coincidono entro l'1% con quelli sperimentali  $a_{\text{exp}} = 4.9896(2) \text{ \AA}$  and  $c_{\text{exp}} = 17.061(11) \text{ \AA}$ .



**Figura 3** Superfici di calcite usate nelle simulazioni. a) Superficie  $(318)$  rilassata con il caratteristico gradino ad angolo acuto b) Superficie  $(3\bar{1}\bar{2}16)$  rilassata con il caratteristico gradino ad angolo ottuso

### Modellazione del sistema calcite-Cd

Una volta ottenuta la configurazione di minima energia per ciascuna delle superfici sono stati avviati i calcoli per studiare l'interazione tra gli acqua-ioni e la calcite. Si è scelto di iniziare l'indagine dal sistema Cd-calcite, interessante in virtù del fatto che studi sperimentali mostrano un effetto di diffusione di ioni Cd nel reticolo della calcite [9]. Le dimensioni del catione  $\text{Cd}^{2+}$ , simili a quelle del  $\text{Ca}^{2+}$ , gli permetterebbero di occupare un sito reticolare sostituzionale al posto del  $\text{Ca}^{2+}$  nel minerale.

L'acqua-ione del  $\text{Cd}^{2+}$  a più bassa energia,  $[\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5]^+\text{H}_2\text{O}$  è stato posizionato secondo diverse orientazioni iniziali sulle superfici (318) e  $(3\bar{1}\bar{2}16)$  della calcite. L'energia di adsorbimento è stata calcolata mediante la formula:

$$E_{ads}^q = E_{calcite+acqua-ione}^q - (E_{calcite}^0 + E_{acqua-ione}^0) + q\mu_e$$

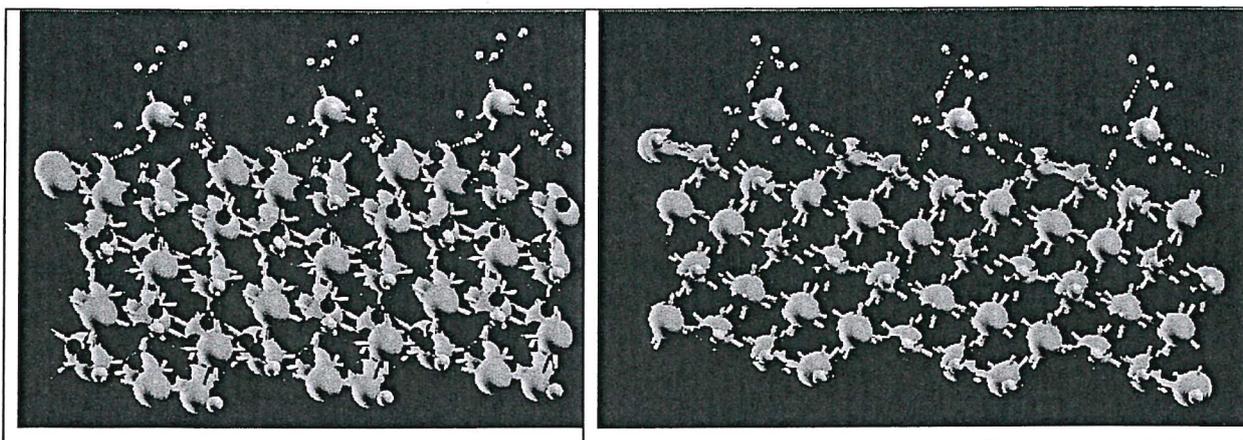
ove  $q$  è la carica del sistema, in questo caso  $+2$ ,  $E_{calcite+acqua-ione}^q$  è l'energia del sistema [superficie calcite + acqua-ione] con carica  $q$ ,  $E_{calcite}^0$  è l'energia totale della superficie di calcite neutra,  $E_{acqua-ione}^0$  è l'energia totale dell'acqua-ione neutro,  $\mu_e$  è il potenziale chimico, l'energia necessaria per sottrarre un elettrone dal sistema. La quantità  $q\mu_e$  rappresenta quindi l'energia che occorre spendere per sottrarre  $q$  elettroni dal sistema. Il valore del potenziale chimico è compreso tra 0 e  $E_{gap}$ , ove  $E_{gap}$  è l'energia del gap dell'intero sistema superficie+molecole. Il gap è stato valutato attraverso il calcolo della densità degli stati del sistema ed è risultato pari a 3.91 eV per la superficie con step acuti (318) e 4.08 eV la superficie a step ottusi.

In via del tutto preliminare, la configurazione più favorevole risulta essere quella cui compete una energia di assorbimento pari a :

-326.8 kJ/mol (superficie con step acuti)

-371.2 kJ/mol (superficie con step ottusi)

In entrambi i casi uno strato d'acqua si interpone tra lo ione metallico e la superficie del biominerale, come mostrato in Figura 4.



**Figura 4** Interazione dell'acqua-ione  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$  con la superficie con step acuti (a) e con step ottusi (b) della calcite. Le linee bianche tratteggiate rappresentano legami idrogeno.

Durante il calcolo le coordinate dello strato basale di ioni della calcite sono tenute bloccate in modo da simulare i vincoli da parte del bulk del cristallo.

Sono attualmente in corso calcoli di dinamica molecolare con il metodo Car-Parrinello volti a chiarire in che modo il catione  $\text{Cd}^{2+}$  interagisce con la calcite, quale ruolo svolge l'acqua in questo processo, quali modificazioni strutturali intervengono sul sistema substrato-acquoione. La dinamica molecolare consentirà di proporre un meccanismo di interazione tra il metallo pesante idratato ed i due tipi di superficie della calcite. Attraverso calcoli di metadinamica si intende inoltre indagare su come lo ione  $\text{Cd}^{2+}$  è incorporato nella struttura della calcite durante la crescita del minerale ed avere una stima delle barriere energetiche in gioco nel fenomeno della diffusione del metallo nel reticolo. Secondo i risultati sperimentali ottenuti da Reeder [9] il Cd sarebbe incorporato preferibilmente negli step acuti  $\langle \bar{4}41 \rangle$ .

#### Bibliografia

- [1] Harter, R. D. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1983**, *47*, 47-51
- [2] Elliott, H. A., Liberati, M. R., Huang, C. P. *J. Environ. Qual.* **1986**, *15*, 214-219
- [3] Davis, J. A., Fuller, C. C., Cook, A. D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 1477-1490
- [4] Zachara, J. M., Cowan, C. E., Resch, C. T. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55*, 1549-1562
- [5] Go'mez del Ri'oa, J.A., Morandoa, P.J., Ciceronea, D.S. *J. Environ. Manage.* **2004**, *71*, 169-177
- [6] Hausner, D. B., Reeder, R. J., Strongin, D. R. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *305*, 101-110
- [7] Chada, V. G. R., Hausner, D. B., Strongin, D. R., Reeder, R. J., Rouff, A. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 350-360
- [8] Paquette, J., Reeder, R. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 735-749

- [9] Reeder, R. J., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 1543-1552
- [10] Kokalj A., *Comp. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 155
- [11] D'Angelo, P., Chillemi, G. Barone, V., Mancini, G., Sanna N. and Persson, I. J. *Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9178 – 9185
- [12] Hofer, T. S., Rode, B. M., *J. Chem Phys.* 2004, *121*, 6406-6411
- [13] Aihara J., *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 134–138
- [14] Schmalz T. G., Seitz, W. A., Klein, D. J. and Hite, G. E., *J. Am. Chem. SOC.* **1988**, *110*, 1113-1127

## **PARTECIPAZIONE A CONFERENZE**

I risultati ottenuti sono stati presentati con una comunicazione a poster nel corso delle conferenze:

**European Materials Research Society (EMRS),  
17-21 Settembre 2012, Varsavia, Polonia.**

Titolo: *Coprecipitation of Cd(II) aqua-ion on calcite surface from first principles*

Danilo Addari and Alessandra Satta

CNR-IOM UOS Cagliari

c/o Dipartimento di Fisica, Università degli studi di Cagliari, 09045 Monserrato, Italy

Abstract online: [http://www.emrs-strasbourg.com/files/FALL%2012/symposium\\_i.pdf](http://www.emrs-strasbourg.com/files/FALL%2012/symposium_i.pdf)

**25th Annual Workshop on "Recent Developments in Electronic Structure Theory"  
11-14 Giugno 2013, The College of William & Mary (VA), USA.**

Titolo: *Coprecipitation of Cd(II) aqua-ion on calcite surface: a first principles study*

Danilo Addari and Alessandra Satta

CNR-IOM UOS Cagliari

c/o Dipartimento di Fisica, Università degli studi di Cagliari, 09045 Monserrato, Italy

Abstract online: : [http://es13.wm.edu/ES2013\\_book.pdf](http://es13.wm.edu/ES2013_book.pdf)



# Coprecipitation of Cd(II) aqua-ion on calcite surface from first principles

Daniilo Addari and Alessandra Satta  
CNR-IOM Cagliari

c/o Dipartimento di Fisica, Università degli studi di Cagliari, 09045 Monserrato, Italy



## INTRODUCTION

Although not clearly defined [1], the term "heavy metal" identifies a number of elements highly toxic both for the environment and the living beings. Environment contamination by heavy metals is one of the major concerns nowadays. Depending on the element, small amounts are sufficient to create serious pollution issues. Their diffusion in soils, seas, rivers and atmosphere (e.g. as particulate matter) can lead lands to be unsuitable for cultivation, pollute groundwater. Metals can get into the food chain from plants and animals to human beings, cause major and often permanent diseases. Decontamination is a difficult and expensive task: traditional in-situ and ex-situ methods by means of costly chemical treatments are being replaced by other, in-situ techniques like phytoremediation [2], the use of plant wastes [3] and biomaterials [4], i.e. cheap and largely available materials. Calcite is the most stable and most abundant form of CaCO<sub>3</sub>, has this two features. It is also a good adsorbent for many heavy metals. In the present work calcite surfaces are simulated and their interaction with Cd in the presence of water is studied by means of calculations based on first principle methods. The main goal is to investigate on the mechanism by which Cd is entraped onto the surface of calcite and identify the sites energetically most favored for metal adsorption.

## Method

The present investigation is fully theoretical. The *ab initio* method used to perform simulations is based on the Density Functional Theory (DFT) in the Generalized Gradient Approximation (GGA), where ultrasoft pseudopotentials and, more specifically, the PBE functional are used to account for the electron exchange-correlation effects. Spin-polarized Kohn-Sham equations are solved by means of a set of plane waves. The kinetic energy cutoff of the electron wavefunctions and of the augmented electron density is set at 32 Ry and 256 Ry respectively. Van Der Waals forces are accounted. All these features are implemented in the Quantum-Espresso (QE) package [5].

## Results

Table 1 - Bond distances, bond angles, binding energies (Eb) and HOMO/LUMO energy gap of the aqua-ions

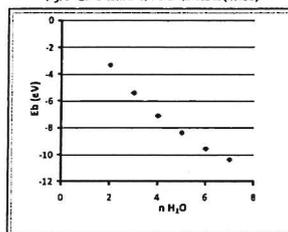
aqua-ion	Cd-O bond distance (Å)	O-Cd-O bond angle (°)	Binding Energy (eV)	Homo/Lumo Gap (eV)
[Cd(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	2.10	-	reference	-
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	2.08	179.12	-3.28	4.63
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	2.15	120.00	-5.38	4.98
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	2.21	109.45	-7.09	5.44
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	2.26	87.44 102.20 155.57	-8.35	5.67
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2.54	85.88 84.69 100.99 127.14 171.35	-9.55	5.52
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ] <sup>2+</sup>	2.81	101.58 126.88	-10.35	5.17

## Aqua-ions and calcite surfaces (1014)

A metal ion, typically in a divalent charge state, surrounded by water molecules is an "aqua-ion". The interaction between an hydrated Cd(II) complex, [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>, and two different calcite surfaces, namely the (318) and the (3-15) ones is investigated. Favored adsorption sites are located atop of the acute (318) and the obtuse (3-15) steps that are equivalent to the low energy steps on the (104) cleavage surface. The roadmap is the following:

- 1) An isolated Cd(II) ion surrounded by 1 to 7 water molecules is studied to determine the first solvation shell.
- 2) Two different stepped surfaces are considered as the most favored adsorption sites.
- 3) The most stable aqua-ion is placed atop of the relaxed stepped surface.

Fig. 1 - Eb vs number of water molecules (nH<sub>2</sub>O)



Legend for figures:

- = Ca
- = C
- = H
- = O
- = Cd

Fig. 2 - Three Cd<sup>2+</sup> aqua-ions. From top to bottom: [Cd(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>



Fig. 3 - Clean calcite surface (1014) cut along directions (center) and the resultant surfaces: (318) plane with acute step (78 deg) on the left, ( ) plane with obtuse steps (102 deg) on the right

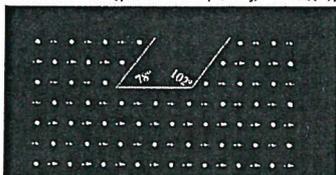
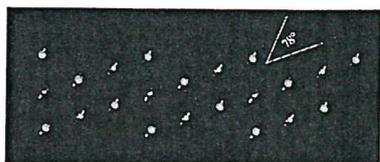


Fig. 4 - Calcite surface (318) with Cd6 cluster on top after relaxation

## DISCUSSION and CONCLUSIONS

Preliminary results indicate: the calculations of the binding energy (Table 1 and Fig. 1) and of the HOMO-LUMO gap for the aqua-ions indicate that the coordination water shell for Cd<sup>2+</sup> accounts on 5 H<sub>2</sub>O molecules. The resulting cluster geometry turns out to be distorted trigonal bipyramidal. An additional water molecule can either enlarge the inner coordination shell or stay outside of it. The first arrangement is found to be energetically more stable. Cd<sup>2+</sup> prefers to bind to 5 water molecules in its first hydration shell (the hydration radius ranges between 2.08-2.25 Å (Table 1 and Fig. 2). Any additional water molecule binds to the others forming a H bond (Fig. 3). The energy gap between HOMO and LUMO is the highest for [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (Table 1) whilst the binding energy continues to decrease for clusters with 1 and 2 additional water molecules.

In a preliminary investigation of the interaction between the Cd<sup>2+</sup> aqua-ion and the surface of calcite, the [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> cluster is taken into account. Such a choice is in agreement with other theoretical and experimental studies [7-9] that report a dynamically variable hydration shell containing from 5 up to 7 water molecules.

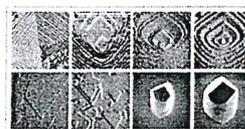
Due to mineral growth, two kinds of non energetically-equivalent calcite surfaces are taken into account (see Fig. 3).

The adsorption of metals takes place according to a coprecipitation mechanism:

Figure 4 shows the [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> cluster adsorbed by the (318) surface. The interaction appears to be mediated by a layer of water. Further calculations are in progress to verify the complete mapping of the complex positions on the surface. At present, no dissociation of water molecules is observed. The adsorption energy is calculated according to:

$$E_{ads} = E_{total} - E_{cluster} - E_{surface}$$

Consistent with for Cu<sup>2+</sup> aqua-ion on calcite cleavage surface



Calcite AFM images in show simulation geometry C.A. Ome, et al., Nature 411, 775-779 (2001)

## OUTLOOK

Future work in the current research includes molecular dynamics calculations for a complete mapping of the adsorption sites on thicker surfaces. Different metal ions will be considered.

## BIBLIOGRAPHY

- [1] Z. H. Duffus, Chemistry International, 21 5 (November 2001)
- [2] J.-P. Schwitzguébel, J. Kumpiene, E. Comino, T. Vanek, Agronomie, 111, 4, 2009
- [3] W.S. Wan Ngui, M.A.K.M. Haniffah, Bioresource Technology 99 (2008) 3935-3948
- [4] M. Manfredini, A. Marchetti, D. Atzai, B. Esner, M. Malgoli, F. Sobroli, and A. Rizzo, Nanofiber-induced migration of cationic PEG-based biomedical degradable devices. Part I. Surface morphology by AFM and SEM-EDS. Surf. Interface Anal 35 (2003) 395-402.



The following organizations are gratefully acknowledged:





# Coprecipitation of Cd(II) aqua-ion on calcite surface: a first principles approach



Danilo Addari and Alessandra Satta  
CNR-IOM UOS Cagliari c/o Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Cagliari, Italy

## INTRODUCTION

Calcium carbonate, CaCO<sub>3</sub>, is a very common biomineral. It is one of the constituents of calcareous rocks, limestone, a sedimentary rock, and of the shell of many animals. Among other features, calcite has known an increasing interest due to the ability of trapping toxic trace elements from the environment, especially water systems. This makes calcite a good candidate to be used for water decontamination, both in the "monitored natural attenuation" and, for example, as adsorbent as recently demonstrated by Du and co-workers<sup>1</sup>. To this end, it is important to have an accurate description of phenomena like adsorption, desorption, dissolution and (co)precipitation, which are at the base of the water-mineral surface interaction mechanism. In particular, calcite incorporates heavy metals in its lattice during growth via coprecipitation, whose details still need to be fully elucidated. In this work preliminary results on the interaction between a Cd(II)-water complex and stepped calcite are obtained from first principles.

<sup>1</sup>R. T. Wilkin, Metal Attenuation Processes at Mining Sites, EPA 2007  
<sup>2</sup>Du et al., Colloids and Interfaces, 2010

## SYSTEM

### METHODS

**Static:**  
Density Functional Theory (DFT-D) in the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBE) and ultrasoft pseudopotentials are considered. van der Waals dispersion forces are accounted for. Plane waves kinetic energy cutoff: 32 Ry and 256 Ry; k-sampling limited to the F-point of the Brillouin zone;

**Dynamics:** Car Parrinello MD  
xxxx ps equilibration run.  
NVT ensemble.  $\Delta t = 0.14$  fs  
 $T = 400$  K  
All calculations are performed with Quantum Espresso (<http://www.quantum-espresso.org>)

Adsorption energies calculated according to the formula:

$$E_{ads}^q = E_{surf+mech}^q - [E_{surf}^q + E_{mech}^q] + q\mu_q$$

where,

the  $E_{surf}^q$  and  $E_{mech}^q$  are the total energies of the neutral ( $q=0$ ) surface and the aqua-ion, respectively;

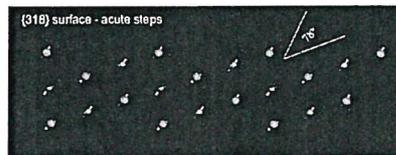
$E_{surf+mech}^q$  is the total energy of the charged surface+aqua-ion, being  $q=+2$  the charge.  $\mu_q$  is the chemical potential.

Calcite parameters	a (Å)	c (Å)
Calculated	5.03	16.80
Experimental <sup>a</sup>	4.99	17.06

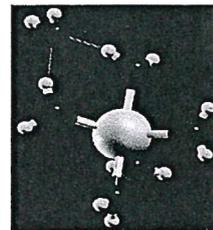
<sup>a</sup> Pavese et al., Phys Chem 1996

### CALCITE SURFACES

(10,4) calcite surface cut along (-4-81) and (-4-41) directions gives rise to two plains: {318}, with acute steps (78°) and {3-116} with obtuse steps (102°)  
Acute steps supercell dimensions: (12.8x9.5x35.7) Å  
Obtuse steps supercell dimensions: (12.8x11.9x34.8) Å  
21 Å vacuum slab along z



### Cd(II) AQUA-ION



5 water molecules and one "satellite" form the first hydration shell of Cd(II) ion as determined by binding energy and HOMO-LUMO gap calculations.

Aqua-ion bond distances	Cd(II)-O (Å)	O-H (Å)	H-bond (Å)
Calculated	2.26	0.98	1.75
Experimental	2.30 <sup>a</sup>	0.98 - 1.01 <sup>b</sup>	Variable <sup>b</sup>

<sup>a</sup> - O'Angelo et al., JPC B 2005  
<sup>b</sup> - <http://www.tsbu.ac.uk/water/molecule.html> and refs therein

## PRELIMINARY RESULTS AND DISCUSSION

### {318} – acute step

**Static:** The Cd(II) aqua-ion after relaxation (left) retains its configuration. A water layer is interposed between the cation and the biomineral. The aqua-ion interacts via H-bonds with the calcite. The adsorption energy is  $-326.81$  kJ/mol  $+ 2\mu_q$ ,  $0.0 \leq \mu_q \leq 377.26$  kJ/mol (3.91eV)

**Dynamics:** After 1.2 ps at 400 K (right) the aqua-ion jumps onto the edge of the acute step and again the water layer interposes between the ion and the surface. At this stage water dissociation is observed. The Cd(II)-step edge distance is  $\sim 3.70$  Å. The Car-Parrinello MD is ongoing.

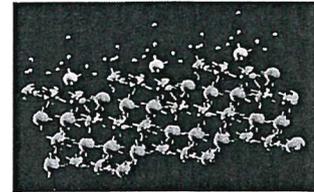
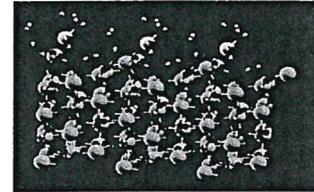
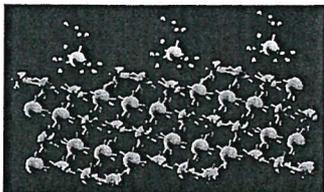
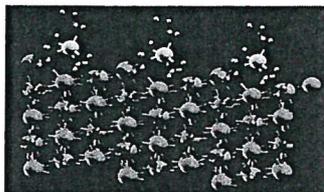
Calcite-aqua-ion bond distances	Ca-O (Å)	C-O (carbonate groups) (Å)	Cd-O (water) (Å)
Calculated	2.40	1.30	2.10
Experimental	2.36 <sup>a</sup>	1.28	2.29 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> - Pavese et al., Phys. Chem., 1996  
<sup>b</sup> - Bol et al. J. Appl. Cryst., 1970 (coord. num. = 6)

### {3-1-216} – obtuse step

**Static:** The Cd(II) aqua-ion after relaxation (left) retains its configuration. A water layer is interposed between the cation and the biomineral. The aqua-ion interacts via H-bonds with the calcite. The adsorption energy is  $-321.15$  kJ/mol  $+ 2\mu_q$ , i.e. this kind of adsorption site seems to be preferred by the aqua-ion.  $0.0 \leq \mu_q \leq 394.62$  kJ/mol (4.09eV)

**Dynamics:** After 1.1 ps at 400 K (right) the aqua-ion gets closer to the surface and binds to the surface. No water layer between the metal and the surface. A straight interaction between the cation and the oxygen ions of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> groups of the surface seems to replace it. The mean Cd(II)-O<sub>carbonate</sub> distance is 2.20 Å, the Cd(II)-step edge distance is  $\sim 7$  Å. The Car-Parrinello MD is ongoing.



## OUTLOOK

The Car-Parrinello MD will be extended to a complete mapping of the adsorption sites and, possible reactions between the aqua-ion and the two stepped mineral surfaces will be investigated by metadynamics.



CINECA



