



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



Cagliari, 13 Febbraio 2014

Spett.le Consorzio AUSI

Oggetto: Resoconto del secondo 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 secondo 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

IOM - CNR - IOM	
Tit: VI.5	Cl: IMPIEGO DI RF:
N. 0000520	13/02/2014

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)475 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. 80054330536

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

Danilo Addari

Scopo del progetto

Attraverso il presente progetto si vuole arrivare a descrivere su scala atomica i dettagli dell'interazione tra la superficie di uno dei più comuni biominerali, la calcite (CaCO_3), molecole organiche e metalli pesanti. Le prime - in funzione della loro composizione - possono giocare un ruolo sia da inibitori che da catalizzatori della crescita del minerale. I secondi sono assorbiti e intrappolati dal reticolo della calcite attraverso il meccanismo noto col nome di "coprecipitazione". In quest'ottica la calcite può svolgere un ruolo nella decontaminazione delle acque. In particolare il lavoro svolto fino ad ora si è concentrato sull'azione dell'acido metanoico (HCOOH) sulla crescita del minerale e sull'assorbimento del cadmio (Cd).

Nel primo periodo del secondo anno del progetto sono stati calcolati i gap HOMO-LUMO e le densità di carica degli acqua-ioni del Cd^{2+} al fine di verificare qual è la geometria del cluster più stabile formato dal catione legato ad un certo numero di molecole d'acqua, che svolgono il ruolo di leganti. L'indagine è stata estesa al secondo e terzo guscio di idratazione circondando il metallo con un numero di molecole d'acqua pari a 26. Il calcolo della densità degli stati totale (DOS) e proiettata (PDOS) su questi cluster ha consentito di ottenere ulteriori dettagli sulla loro struttura elettronica.

Il secondo periodo è stato dedicato alla messa a punto dei parametri ed all'esecuzione di una dinamica molecolare secondo il metodo Car-Parrinello (AIMD) di un sistema costituito dallo ione Cd^{2+} col suo primo guscio di idratazione ed una molecola d'acqua nel secondo guscio [1] posto su due tipi diversi e non equivalenti di superficie di calcite, la (318) e la (3-1-216). Questi sono caratterizzati dalla presenza di gradini ad angolo acuto ed ottuso rispettivamente, come già descritto nelle precedenti relazioni. È stato scelto l'acqua-ione di Cd^{2+} risultato più stabile nella prima parte dei calcoli. Il tempo totale della simulazione AIMD, pari a 20 ps, ha consentito di studiare l'interazione tra il metallo pesante idratato e la superficie del minerale nel tempo. L'analisi dei dati ottenuti con la dinamica molecolare è attualmente in corso.

Per quanto concerne gli inibitori organici della crescita della calcite, nel terzo periodo si è indagato sull'azione dell'acido metanoico (o formico), sulla superficie di sfaldamento del minerale, la (10.4), che è anche la più stabile. La complessità del sistema è dovuta alle reazioni acido-base tra il substrato e l'acido. Il modello che è stato costruito per studiarlo ha previsto perciò la presenza dell'acido in forma deprotonata. Nella simulazione sono state considerate tutte le possibili combinazioni tra acqua, acido metanoico e ione metanoato per ottenere il ricoprimento completo della superficie della calcite. In tutti i casi sono stati calcolati l'energia di adsorbimento ed i trasferimenti di carica tra le molecole. Le barriere di energia di attivazione relative alla dissociazione dell'acido metanoico sulla calcite sono state studiate mediante la tecnica NEB (Nudged Elastic Band).

Risultati

Acquo-ioni

Il rilassamento del sistema $[Cd^{2+}(nH_2O)]$ è stato condotto in una cella di simulazione cubica di lato 25.6 Å. Tutti gli atomi coinvolti sono stati liberi di rilassare fino al raggiungimento della geometria finale cui compete il minimo dell'energia ed una risultante delle forze nulla. La configurazione finale è stata studiata nel dettaglio, sia in termini geometrici che strutturali.

I calcoli hanno consentito di confermare che lo ione Cd^{2+} ha un primo guscio di idratazione formato da 6 molecole d'acqua che possono disporsi in due configurazioni: una prevede tutte e 6 le molecole direttamente legate al metallo, $[Cd^{2+}(6H_2O)]$, e l'altra cinque legate al metallo ed una esterna $[Cd^{2+}(5H_2O)+1H_2O]$, che forma legame idrogeno con quelle interne. Nel primo caso i leganti formano un ottaedro pressoché regolare, nel quale gli angoli Cd-O-Cd sono molto vicini a 90° e la distanza di legame media Cd-O è 2.31 Å. Nel secondo caso la geometria del cluster è assimilabile a trigonale bipiramidale distorta, nella quale gli angoli Cd-O-Cd in media sono di 107°, la distanza media Cd-O è 2.26 Å, il legame O-H nelle molecole d'acqua è 0.98 Å. Tutti questi valori corrispondono a quelli sperimentali [2-6]. I risultati mettono in luce che la seconda configurazione è preferita alla prima dato che la sua Energia di Legame (BE) è più alta: 1283 kJ/mol per la seconda configurazione, 1273.1 kJ/mol per la prima. Dall'analisi di DOS e PDOS si può dedurre che il legame Cd-H₂O si instaura tra l'orbitale Cd 4d e gli orbitali 2p degli atomi di ossigeno. L'HOMO (orbitale molecolare occupato ad energia più alta) ha il suo maggiore contributo da O 2p, il LUMO (orbitale molecolare vuoto a più bassa energia) è formato principalmente da Cd 5s con piccoli contributi da O 2p e O 2s.

Superficie calcite con acqua-ione

Il cluster $[Cd^{2+}(5H_2O)+1H_2O]$, è stato collocato sulle superfici di calcite a gradini, (318) e (3-1-216). Nella supercella è stato creato uno strato di vuoto di 15 Å in direzione z, sufficiente per evitare le interazioni tra le superfici immagine lungo quell'asse, dovute alle condizioni periodiche al contorno. I due sistemi sono stati lasciati rilassare. Le risultanti energie di adsorbimento sono: $E_{ad(318)} = -313.33$ kJ/mol, $E_{ad(3-1-216)} = -371.15$ kJ/mol. Questi valori indicano un processo più favorevole sulla superficie con gradini ad angolo ottuso.

Il tempo totale simulato mediante AIMD è stato di 20 ps. In entrambi i sistemi Cd^{2+} perde lo strato d'acqua presente tra lo ione e la superficie del minerale e si lega direttamente all'ossigeno di un gruppo carbonato vicino ai gradini, formando un addotto del tipo "a sfera interna", ossia che non prevede la presenza di molecole mediatrici tra il metallo ed il minerale. L'analisi dei dati è tuttora in corso.

Acido metanoico sulla superficie (10.4) della calcite

E' noto che gli acidi carbossilici ed altri composti organici sono inibitori della crescita della calcite. Questa parte del progetto è stata dedicata allo studio dell'interazione tra l'acido carbossilico più semplice, l'acido metanoico, e la calcite, al fine di comprendere attraverso quale meccanismo questa specie in acqua riesca a contrastare la formazione e la crescita del minerale.

Tutte le combinazioni tra acido formico ed acqua atte a coprire completamente la superficie sono state rilassate.

Si è tenuto conto delle reazioni acido-base tra i gruppi carbonato del minerale e l'acido metanoico considerando quest'ultimo in forma dissociata, $HCOO^-$ e H^+ . L'anione è stato legato al calcio della superficie, il protone associato ad una molecola d'acqua. Dopo rilassamento il protone si è trasferito su un ossigeno di un gruppo carbonato. Il sistema complessivo calcite + acido era neutro. Il rilassamento non ha fornito alcuna evidenza di spontanea dissociazione dell'acido. L'energia di adsorbimento del gruppo metanoato è risultata dieci volte maggiore di quella dell'acido non dissociato, confermando la correttezza del modello costruito.

L'analisi del trasferimento di carica mostra un impoverimento di carica della superficie, in particolare del calcio, a favore dell'ossigeno del gruppo metanoato ad esso legato.

Le barriere energetiche relative alla dissociazione dell'acido sulla superficie della calcite sono state calcolate con il metodo NEB. L'analisi dei dati è attualmente in corso, l'ordine di grandezza delle barriere è 10-30 kT (T=298 K).

Prospettive

Il terzo anno del progetto sarà dedicato allo studio dell'adsorbimento di un altro metallo pesante, il piombo, sulla calcite. Anche in questo caso l'attenzione sarà posta sul catione Pb^{2+} . L'approccio teorico sarà basato sulla teoria del funzionale della densità (DFT) nell'ambito del GGA (Generalized Gradient Approximation) implementato nel pacchetto Quantum Espresso [7], lo stesso utilizzato nel caso del sistema calcite-cadmio. Le interazioni di dispersione di Van der Waals saranno applicate in forma di correzioni semiempiriche alla teoria DFT convenzionale (DFT-D) [8].

Come nel caso del Cd^{2+} , saranno studiati dapprima gli acqua-ioni del Pb^{2+} attraverso calcoli di rilassamento ed i risultati saranno confrontati con quelli pubblicati in lavori sperimentali. È noto che la struttura elettronica del piombo è assai più complessa di quella del cadmio e non è stata ancora studiata nel dettaglio [9-12]. Ci si attende di fornire un importante contributo su questa tematica.

Saranno condotte simulazioni nelle quali il Pb^{2+} si trova sulle due superfici di calcite a gradini e si pianifica di impostare i parametri di una dinamica molecolare secondo Car-Parrinello. Anche in questo caso pochi dati sono attualmente disponibili nella letteratura scientifica: la calcite è in grado di adsorbire il piombo ma il meccanismo della coprecipitazione non è noto. A tale scopo sarà applicata la tecnica della metadinamica.

Si prevede anche di studiare la superficie della calcite nella quale il Cd^{2+} si trova in posizione sostituzionale, ossia ha preso il posto di uno ione Ca^{2+} . L'intrappolamento del cadmio nel reticolo della calcite è facilitato dal fatto che le due specie hanno raggio ionico simile.

Bibliografia

- [1] F. P. Rotzinger, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1510-1527
- [2] P. D'Angelo, V. Migliorati, G. Mancini and G. Chillemi, *J. Phys. Chem. A* (2008) 112, 11833 – 11841
- [3] G. Chillemi, V. Barone, P. D'Angelo, G. Mancini, I. Persson, N. Sanna, *J. Phys. Chem. B* (2005) 109, 9186-9193.
- [4] P. D'Angelo, G. Chillemi, V. Barone, G. Mancini, N. Sanna, I. Persson, *J. Phys. Chem. B* (2005) 109, 9178-9185
- [5] T. E. Cooper, P.B. Armentrout, *Chem. Phys. Lett.* (2010) 486, 1–6
- [6] <http://www.lsbu.ac.uk/water/molecule.html> and refs therein
- [7] P. Giannozzi et al. *J. Phys. Cond. Mat.* (2009) 21, 395502
- [8] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* (2006) 27, 1787

- [9] A. Bhattacharjee, T. S. Hofer, A. B. Pribil, B. R. Randolph, L. H. V. Lim, A. F. Lichtenberger, and B. M. Rode, *J. Phys. Chem. B* (2009) 113, 13007–13013
- [10] T. S. Hofer and B. M. Rode, *J. Chem Phys.* (2004) 121, 13, 6406–6411
- [11] X. L. LEI, and B. C. PAN, *J. Theor. Comput. Chem.* (2012) 11, 5, 1149–1164
- [12] K. McQuinn, F. Hof, J. S. McIndoe, X. Chen, G Wub and A. J. Stace, *Chem. Commun.* (2009) 27, 4088–4090