

Cagliari, 22 Luglio 2014

Spett.le Consorzio AUSI

**Oggetto: 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***

Si allega una relazione sullo stato di avanzamento dei lavori svolti 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

it: IV.5 CI: COLLABORA F:

N. 0002894

22/07/2014



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

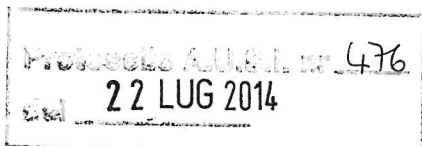
UOS Cagliari: Dipartimento di Fisica, Cittadella Universitaria - 09042 Monserrato, Cagliari, Italy ☎ +39-0706754893, fax (+39)0706754892

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)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



Luglio 2014

**Stato di avanzamento del progetto intitolato "Inquinamento da metalli pesanti: un modello teorico dell'assorbimento di ioni metallici da parte di superfici di biominerali".**

Danilo Addari

**Attività svolte nel corso del primo semestre del terzo anno**

Il presente progetto ha come scopo la descrizione su scala atomica dell'interazione tra la superficie di uno dei più comuni biominerali, la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), molecole organiche e metalli pesanti. A seconda della loro natura, le prime possono svolgere sia il ruolo di inibitore sia quello di catalizzatore della crescita del minerale. Ad esempio, una classe di inibitori è costituita dagli acidi carbossilici, una di catalizzatori è costituita dagli alcoli. I metalli pesanti sono adsorbiti e intrappolati nel reticolo dalla 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 è stato incentrato sull'azione dell'acido metanoico ( $\text{HCOOH}$ ) sulla crescita del minerale e sull'adsorbimento del cadmio ( $\text{Cd}$ ).

Il primo semestre del terzo anno di attività è stato principalmente dedicato alla revisione di tutti i dati raccolti negli anni precedenti ed all'impostazione e stesura, attualmente in corso, di due articoli scientifici, uno avente come argomento la descrizione del meccanismo attraverso il quale l'acido metanoico non consente lo sviluppo dei cristalli di calcite sulla superficie (10.4) del minerale, l'altro concernente il confronto tra le strutture elettroniche di tre ioni metallici divalenti in soluzione acquosa:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Entrambi i lavori sono in via di completamento e si prevede di sottometerli a riviste scientifiche con referee entro l'anno, assieme ad un altro articolo che verterà sull'adsorbimento dello ione  $\text{Cd}^{2+}$  sulle due superfici non equivalenti della calcite, quella che presenta step acuti e quella con step ottusi, nel quale saranno discussi i risultati dell'analisi dei calcoli di dinamica molecolare secondo Car-Parrinello effettuati l'anno scorso.

In questo primo semestre sono stati condotti i calcoli necessari a completare i dati che sono stati riportati negli articoli. Nel dettaglio:

- Sono state effettuate le simulazioni che hanno permesso di determinare le geometrie tipiche degli acqua-ioni di  $\text{Pb}^{2+}$  e ne sono state studiate le strutture elettroniche

attraverso i metodi DOS e PDOS e le densità di carica in modo analogo a quanto già descritto per il  $\text{Cd}^{2+}$ .

- sono stati ultimati i calcoli della densità degli stati (DOS) e della densità degli stati proiettata (PDOS) necessari a delucidare la struttura elettronica dei cluster di  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  in acqua.
- mediante la tecnica NEB (Nudged Elastic Band), già descritta nelle precedenti relazioni, sono state valutate le barriere di energia (energia di attivazione, quantità di energia che i reagenti devono possedere per trasformarsi nei prodotti) relative sia ai processi di dissociazione dell'acido formico sulla superficie (10.4) della calcite sia all'acquisizione di una molecola d'acqua da parte degli acquo-ioni metallici al fine di completare la PRIMA shell di idratazione.

## **Risultati**

### Acquo-ioni

Il piombo è l'elemento col numero atomico 82 della tavola periodica. A differenza del cadmio non è un metallo di transizione ed ha un numero più elevato di elettroni. La sua struttura elettronica risulta quindi più complessa e le geometrie degli acquo-ioni presentano delle peculiarità.

I calcoli di rilassamento, volti a determinare la configurazione di minima energia dei cluster, sono stati condotti sullo ione  $\text{Pb}^{2+}$  circondato da un numero di molecole d'acqua variabile da 2 a 8.  $\text{Pb}^{2+}$  forma un cluster angolato quando è coordinato con due molecole. L'angolo di legame è  $87.43^\circ$  e la distanza Pb-O è  $2.35 \text{ \AA}$ . La maggior parte degli altri cationi divalenti in soluzione acquosa nelle stesse condizioni forma un complesso lineare. Inoltre, quando il numero di leganti varia da 2 a 5 la configurazione dei cluster di  $\text{Pb}^{2+}$  è chiamata "hemi-directed": i leganti si trovano nello stesso semispazio individuato da un piano che passa per il catione metallico. Nel caso in cui il numero di molecole d'acqua intorno al piombo vari tra 6 e 8 la configurazione assunta dai cluster è detta "holo directed" ed i leganti sono distribuiti tutt'attorno al catione. Il numero di coordinazione di  $\text{Pb}^{2+}$  in acqua è 8, la geometria in questo caso è antiprisma quadrato con distanza di legame Pb-O di  $2.70 \text{ \AA}$  ed angolo di legame circa  $89^\circ$ .

L'origine della configurazione "hemi", come risulta dall'analisi di DOS e PDOS, è alquanto complessa da spiegare ed in ogni caso risiede nell'interazione tra gli orbitali di valenza del piombo e quelli dell'ossigeno. In tale circostanza l'HOMO, orbitale molecolare occupato a più

alta energia, riceve il suo maggiore contributo da O 2s mentre il LUMO, orbitale molecolare non occupato a minore energia, è costituito principalmente dallo stato Pb 6p. Nel caso della configurazione "hemi" l'HOMO ha principalmente carattere di O 2p, il LUMO di Pb 6p.

Sono state calcolate le barriere di energia relative al processo di acquisizione di una molecola d'acqua da parte di  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  per completare la prima shell di idratazione.

Il numero di coordinazione del  $\text{Ca}^{2+}$  pare essere variabile tra 6 e 8. A titolo di esempio, la barriera di energia da superare nel passaggio da coordinazione 6 a coordinazione 7 è 12 kJ/mol.

Nel caso di  $\text{Cd}^{2+}$  è stata valutata l'energia di attivazione della reazione che porta da uno ione pentacoordinato, ossia che annovera attorno a sé 5 molecole di acqua con cui è legato chimicamente, ad uno esacoordinato. La barriera è di 24 kJ/mol.

Dall'analisi di DOS e PDOS sugli acquo-ioni del  $\text{Cd}^{2+}$  si può dedurre che il legame Cd-H<sub>2</sub>O 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.

#### Acido metanoico sulla superficie (10.4) della calcite

Le barriere energetiche relative alla dissociazione dell'acido sulla superficie della calcite sono state calcolate con il metodo NEB. Gli ultimi risultati hanno confermato che l'ordine di grandezza delle barriere è 10-30 kT (T=298 K).

#### **Prospettive**

Nel secondo semestre del terzo anno di ricerca del progetto sarà approfondito lo studio dell'interazione tra il catione  $\text{Pb}^{2+}$  e la calcite.

L'approccio teorico sarà basato sulla teoria del funzionale della densità (DFT) nell'ambito del GGA (Generalized Gradient Approximation) implementato nel pacchetto Quantum Espresso, 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).

Saranno condotte simulazioni nelle quali il  $\text{Pb}^{2+}$  si trova sulle due superfici di calcite a gradini e si pianifica di impostare i parametri di una dinamica molecolare secondo Car-Parrinello. 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  $\text{Cd}^{2+}$  si trova in posizione sostituzionale, ossia ha preso il posto di uno ione  $\text{Ca}^{2+}$ . L'intrappolamento del cadmio nel reticolo della calcite è facilitato dal fatto che le due specie hanno raggio ionico simile.