

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

JAREDE DA SILVA MARTINS

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE ADSORÇÃO DE GRUPO FOSFATO EM MINERAIS
RICOS EM ALUMÍNIO**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

JAREDE DA SILVA MARTINS

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE ADSORÇÃO DE GRUPO FOSFATO EM MINERAIS
RICOS EM ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Deyse Gomes da Costa

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

Martins, Jarede da Silva, 1996-

M386e Estudo teórico sobre adsorção de grupo fosfato em minerais
2021 ricos em alumínio / Jarede da Silva Martins. – Viçosa, MG,
2021.

1 dissertação eletrônica (82 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Deyse Gomes da Costa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2021.

Referências bibliográficas: f.67-73.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.118>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Gibbsita. 2. Fosfatos. 3. Função densidade. I. Costa,
Deyse Gomes da, 1983-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Título.

CDD 22. ed. 549.72

Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fátima Alves CRB6/2578

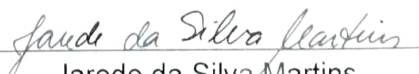
JAREDE DA SILVA MARTINS

ESTUDO TEÓRICO SOBRE ADSORÇÃO DE GRUPO FOSFATO EM MINERAIS
RICOS EM ALUMÍNIO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 08 de dezembro de 2021.

Assentimento:



Jarede da Silva Martins
Autora



Deyse Gomes da Costa
Orientadora

Dedico este trabalho aos meus avós Joaquim
Carlota (*In memoriam*), Geraldo (*In memoriam*)
e Sebastiana (*In memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meus pais, Maria Aparecida e Raimundo, que me acompanharam nessa trajetória, pelo apoio, incentivo e por toda dedicação para comigo.

Ao meu irmão Wermeson pela amizade e torcida.

Aos amigos de Viçosa, em especial ao César, Joice, Dalila, Fiama, Luiza e Carina, por estarem sempre presentes.

Às amigas Amanda e Ianka, pela torcida e bons papos, mesmo com toda a distância.

À toda minha família pelas orações e carinho.

À professora Deyse pela disponibilidade em poder me orientar e por todo o incentivo durante o período de mestrado.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao cluster da UFV pelo auxílio no desenvolvimento da pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

E por fim, agradeço à banca avaliadora por aceitar participar deste momento final do meu mestrado.

“ Beat, happy stars, timing with things below,
Beat with my heart more blest than heart can tell,
Blest, but for some dark undercurrent woe
That seems to draw—but it shall not be so:
Let all be well, be well. “

(Alfred Tennyson, *Maud: A monodrama*, Part II; XVIII; VIII)

RESUMO

MARTINS, Jarede da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2021. **Estudo teórico sobre adsorção de grupo fosfato em minerais ricos em alumínio**. Orientadora: Deyse Gomes da Costa.

Um dos grandes problemas enfrentados pela agricultura brasileira é a baixa disponibilidade do macronutriente fósforo (P), em decorrência de sua grande interação com os componentes do solo, tais como óxidos e hidróxidos ricos em alumínio e ferro. Logo, se mostra relevante o estudo que aprofunde o entendimento sobre os mecanismos de retenção de grupo fosfato em minerais adsorventes ricos em alumínio, tal como a gibbsita. Para tanto, realizou-se o estudo da interação do fósforo com superfícies modeladas a partir da gibbsita, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) com condições periódicas de contorno. Os estudos mostraram que um modelo estrutural bilamelar de hidróxidos de alumínio é eficiente para simular adequadamente a superfície da gibbsita. A adsorção do fósforo na superfície foi avaliada através da formação de complexos monodentados e bidentados. A título de comparação, a análise de adsorção na superfície foi estendida para sulfato, silicato e nitrato, espécies que competem pelos sítios adsorptivos com o fósforo no solo. Tendo em vista a importância da água para o transporte de nutrientes, sua influência foi avaliada através do estudo da interação da molécula de ácido fosfórico com a superfície em três condições: i - em um ambiente anidro, ii- em presença de água com formação de complexos de esfera interna e iii - em presença de água com formação de complexo de esfera externa. A análise dos resultados sugere que a imobilização dos grupos fosfatos se dá pela alta estabilidade que é alcançada, quando o fosfato é absorvido na superfície no modo de coordenação monodentado. Comparativamente à adsorção de sulfato, nitrato e silicato, a adsorção de fósforo se mostrou mais favorável energeticamente, em acordo com resultados experimentais. A presença de água na superfície contribui favoravelmente para a formação de complexos de esfera externa. Assim, conclui-se que os resultados apresentados neste trabalho auxiliam para um maior entendimento dos dados experimentais, através de uma perspectiva microscópica.

Palavras-chave: Gibbsita. Fosfato. DFT.

ABSTRACT

MARTINS, Jarede da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2021. **Theoretical study on phosphate group adsorption on aluminum-rich minerals.** Adviser: Deyse Gomes da Costa.

One of the major problems faced by Brazilian agriculture is the low availability of the macronutrient phosphorus (P), due to its great interaction with soil components, such as oxides and hydroxides rich in aluminum and iron. Therefore, the study that deepens the understanding of the phosphate group retention mechanisms in aluminum-rich adsorbent minerals, such as gibbsite, is relevant. For that reason, the study of the interaction of phosphorus with surfaces modeled from gibbsite was carried out, using the level of density functional theory (DFT) with periodic boundary conditions. The studies showed that a bilamellar structural model of aluminum hydroxides is efficient to adequately simulate the gibbsite surface. Phosphorus adsorption on the surface was evaluated through the formation of monodentate and bidentate complexes. By way of comparison, the surface adsorption analysis was extended to sulfate, silicate and nitrate, species that compete for adsorption sites with phosphorus in the soil. In view of the importance of water for nutrient transport, its influence was evaluated by studying the interaction of the phosphoric acid molecule with the surface under three conditions: i - in an anhydrous environment, ii - in the presence of water with formation of inner-sphere complexes and iii - in the presence of water with formation of an outer-sphere complex. The analysis of the results suggests that the immobilization of phosphate groups is due to the high stability that is achieved when the phosphate is absorbed on the surface in the monodentate coordination mode. Compared to the adsorption of sulfate, nitrate and silicate, the adsorption of phosphorus was shown to be more energetically favorable, in agreement with experimental results. The presence of water on the surface favorably contributes to the formation of outer sphere complexes. Therefore, it is concluded that the results obtained throughout this work help in a better understanding of the experimental data through a microscopic perspective.

Keywords: Gibbsite. Phosphate. DFT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Distribuição de fome no mundo em 2019 e sua projeção para o ano de 2030.....	15
Figura 2 –	Representação dos complexos de esfera interna, em que o material ligante é adsorvido fortemente nos grupos funcionais de superfície através de ligações covalentes ou iônicas ou uma combinação de ambas; e os complexos de esfera externa, onde moléculas de água se interpõem entre o ligante e o grupo funcional de superfície provocando forças de ligação eletrostática.....	17
Figura 3 –	Diagrama esquemático do processo de produção de fertilizantes fosfatados.....	20
Figura 4 –	Áreas de ocorrência de Latossolos no Brasil.....	24
Figura 5 –	a) Cristal de Gibbsita; b) Estrutura cristalina; c) e d) modelo de lamela. Os átomos em azul, vermelho e róseo representam respectivamente o alumínio, oxigênio e hidrogênio.....	25
Figura 6 –	Esquema mostrando como a combinação de uma rede e de uma base descrevem uma estrutura cristalina.....	36
Figura 7	Parâmetros de rede que descrevem uma célula unitária. Para um sistema cúbico $a=b=c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	37
Figura 8 –	Condições periódicas de contorno em duas dimensões	40
Figura 9 –	Representação esquemática do pseudopotencial e sua pseudo função de onda.....	41
Figura 10 –	Análise de energia de corte e amostragem de pontos K. a) variação da energia de corte. b) amostragem de pontos K com variação na malha $n \times n \times n$	43
Figura 11 –	Célula unitária obtida após a otimização. Nesta figura e nas seguintes, os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo e o H em branco.....	44
Figura 12 –	Obtenção da densidade de carga residual	47
Figura 13 –	Construção da superfície monolamelar. a) bulk com duas lamelas; b) supercélula com duas lamelas; c) supercélula com 1 lamela vista pelo plano xz; d) supercélula com 1 lamela vista pelo plano xy; e) superfície construída com afastamento de aproximadamente 12 Å entre lamelas subsequentes.....	48

Figura 14 – Avaliação para a inserção da camada de vácuo.....	49
Figura 15 – Superfície Bilamelar. a) visão lateral no plano xz b) visão superior no plano xy	50
Figura 16 – Visão superior da superfície bilamelar. a) São demarcados dois grupos considerados como sítios de adsorção para a superfície, eles estão destacados em círculos em verde e azul. b) São rotulados 6 grupos hidroxila distintos e 2 sítios metálicos distintos Fonte: A Autora.....	51
Figura 17 – Densidade de Estados (DOS) para grupos hidroxilas superficiais da estrutura. Em preto temos a projeção da densidade de estados total, em azul a projeção da hidroxilas em que os hidrogênios estão na posição equatorial e em verde as hidroxilas em que os hidrogênios estão em posição axial.....	53
Figura 18 – Densidade de Estados (DOS) para grupos hidroxilas superficiais da estrutura. Em preto temos a projeção da densidade de estados total. Foram projetados a densidade de 6 grupos hidroxilas rotulados como “a”, “b”, “c”, “d”, “e”, e “f” indicados pelas linhas nas cores vermelho, rosa, verde, roxo, azul claro e azul marinho, respectivamente.....	53
Figura 19 – Estruturas simplificadas do processo de adsorção: a) modo monodentado binuclear (mb) b) modo bidentado mononuclear (bm) c) modo bidentado binuclear (bb) d) monodentado mononuclear. Os átomos de oxigênio são apresentados em vermelho, o de hidrogênio em branco, o de alumínio em roxo e o fósforo em amarelo.....	55
Figura 20 – Imagem em corte das estruturas obtidas para a análise da influência da água no processo adsorptivo. a) superfície anidra; b) complexo de esfera interna; c) complexo de esfera externa....	59
Figura 21 – Imagem em corte da estrutura otimizada da adsorção do nitrato na superfície modelada. Os átomos de oxigênio são apresentados em vermelho, o de hidrogênio em branco, o de alumínio em roxo e o de nitrogênio em cinza.....	62
Figura 22 – Imagem ampliada da estrutura otimizada da adsorção do sulfato na superfície modelada. a) modo bidentado mononuclear (bm) b) modo modentado binuclear (bm). Os átomos de oxigênio são apresentados em vermelho, o de hidrogênio em branco, o de alumínio em roxo e o de enxofre em amarelo.....	62
Figura 23 – Imagem em corte da estrutura otimizada da adsorção do silicato na superfície modelada. a) modo monodentado binuclear (mb) b) modo bidentado mononuclear (bm) c) modo bidentado	

binuclear (bb) Os átomos de oxigênio são apresentados em vermelho, o de hidrogênio em branco, o de alumínio em roxo e o de silício em azul..... 63

Figura 24 – Esquema de estrutura cristalina intercalada..... 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação dos parâmetros de rede	45
Tabela 2 – Influência das interações de Van der Waals na estrutura da Gibbsita.....	46
Tabela 3 – Variação de energia de adsorção calculadas.....	56
Tabela 4 – Distâncias interatômicas (Å) obtidas das estruturas otimizadas.....	57
Tabela 5 – Variação de energia para as interações investigadas.....	60
Tabela 6 – Variação de energia para os modos de adsorção para nitrato, sulfato silicato.....	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Fósforo	14
1.1.1 A importância do fósforo na agricultura	14
1.1.3 Fatores que influenciam a disponibilidade de fósforo	17
1.1.4 Fertilizantes fosfatados	19
1.1.5 Impactos ambientais	20
1.2 Solos	22
1.2.1 Aspectos gerais	22
1.2.2 Latossolos	23
1.2.3 Gibbsita	24
1.3 Contribuições da química teórica para o desenvolvimento agrícola	27
2 METODOLOGIA	30
2.1 Teoria do Funcional de Densidade	30
2.2 Potenciais de troca e correlação	34
2.3 Rede recíproca e Zona de Brillouin	36
2.4 Teorema de Bloch e Método Monkhorst-Pack	38
2.5 Condições periódicas de contorno	39
2.6 Pseudopotenciais e método PAW	40
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1 Parâmetros de convergência e otimização estrutural	42
3.2 Análise de densidade de cargas	46
3.3 Construção de superfícies	47
3.4 Mapeamento dos sítios de adsorção	51
3.5 Adsorção na superfície	54
3.6 A influência da água no processo adsortivo	58
3.7 Análise da interação de sulfato, silicato e nitrato com a superfície	61
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
PERSPECTIVAS FUTURAS	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNDICE A - Estruturas otimizadas da adsorção do fósforo na superfície modelada	74
APÊNDICE B - Estruturas otimizadas da comparação da influência da água no processo adsortivo	75
APÊNDICE C - Estruturas otimizadas da comparação da adsorção do nitrato, sulfato e silicato na superfície modelada	76

APÊNDICE D - Estruturas não otimizadas da adsorção do fósforo na superfície modelada	78
APÊNDICE E - Estruturas não otimizadas da comparação da influência de água no processo adsortivo	79
APÊNDICE F - Estruturas não otimizadas da adsorção do nitrato, sulfato e silicato na superfície modelada	80
APÊNDICE G - Estruturas simplificadas da adsorção do fósforo com a indicação dos comprimentos de ligação.	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fósforo

1.1.1 A importância do fósforo na agricultura

O ato de se alimentar primordialmente contribui para a sobrevivência do ser humano, suprimindo suas necessidades básicas. Contudo, a alimentação também pode ser usada como uma ferramenta de demonstração de identidade cultural, religiosa e de desenvolvimento econômico (CARNEIRO, 2005). Entretanto, o acesso a alimentos, principalmente aqueles que forneçam uma alimentação adequada, não está disponível a uma grande parcela da população mundial. A falta de uma alimentação adequada produz uma grave situação de insegurança alimentar e assim contribuindo para o aumento da fome e subnutrição em escala global. Os países que mais sofrem com esses problemas são aqueles ditos em desenvolvimento. Nestes países, a falta de políticas agrícolas, redistribuição de renda ou ainda condições ambientais não favoráveis, acarretam um quadro desastroso de falta de alimentos. Somado a estes fatores, o elevado preço dos alimentos que são considerados mais nutritivos, impossibilitam o acesso a alimentos que favoreçam uma dieta saudável à população (ABREU *et al.*, 2001).

Na Figura 1 são apresentados dados sobre a fome e subnutrição no mundo. Pode-se observar que no ano de 2019 aproximadamente 690 milhões de pessoas sofreram com a fome e subnutrição. Do total, 380 milhões se encontram na Ásia, região que lidera as estatísticas, devido principalmente aos conflitos armados na região. Outra região muito afetada é a África, com 250 milhões de pessoas em situação de fome e subnutrição. Com o surgimento da pandemia do COVID-19 a população atingida pode chegar a aproximadamente 840 milhões de pessoas no ano de 2030. Nesse cenário, é apontado que a população africana será a mais afetada, caso nenhuma medida de auxílio seja tomada (FAO, 2020).

Desta forma, para oferecer o acesso a uma dieta saudável à população mais carente é necessário a implementação de medidas que tornem os preços de alimentos nutritivos mais baratos. E isso só será possível com o apoio dos governantes, através da inserção de políticas e investimentos para o fortalecimento

da agricultura familiar. Também se mostram necessárias medidas que facilitem a produção, distribuição e redução de perdas ao longo da cadeia produtiva agrícola (ABREU *et al.*, 2001).

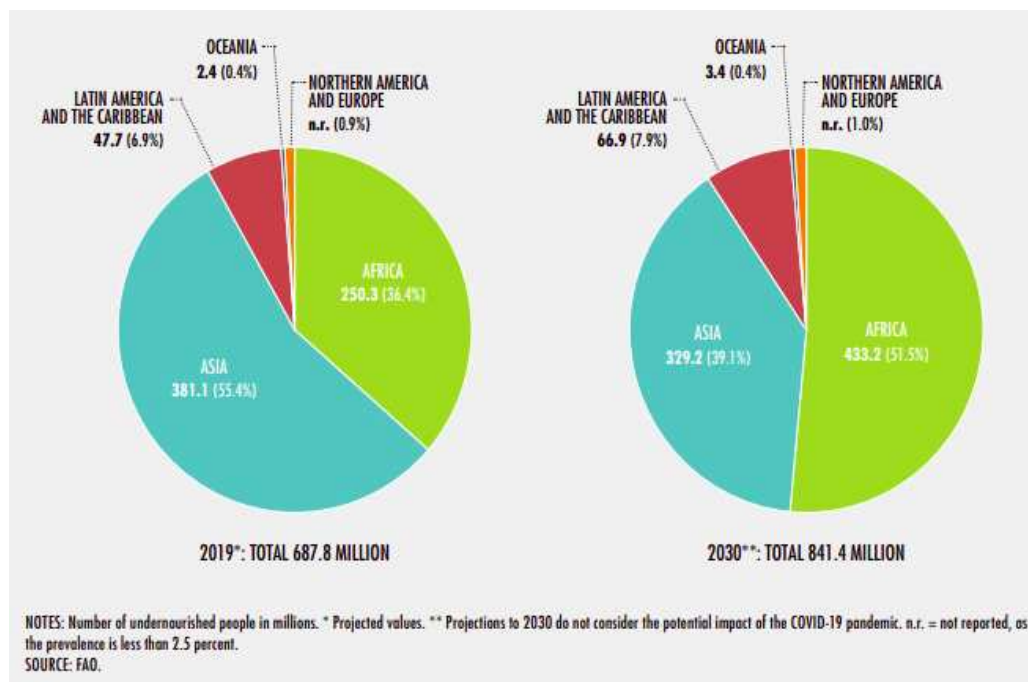


Figura 1 - Distribuição de fome no mundo em 2019 e sua projeção para o ano de 2030. Fonte: FAO, 2020.

Logo, com a necessidade de apoio a práticas agrícolas, pode-se fazer o seguinte questionamento: É possível, sem o uso de fertilizantes, garantir alimentos de qualidade, em quantidade suficiente, para toda a população? Sabemos que para o pleno desenvolvimento de qualquer cultura vegetal é de suma importância o fornecimento adequado de nutrientes. Estes nutrientes são classificados como macronutrientes primários (nitrogênio, fósforo e potássio), macronutrientes secundários (cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, ferro, cobre, manganês, molibdênio, zinco e cobalto) (KULAIF, 1999).

Dentre os macronutrientes primários, o fósforo é um dos mais importantes nutrientes, auxiliando nos processos de fotossíntese, respiração e sendo um dos constituintes da molécula de ATP (adenosina trifosfato) que é de extrema importância nos processos de transporte de energia. Ademais, está presente na

constituição de ácidos nucleicos, enzimas, cromossomos, fosfolípidos e fosfoproteínas (GRANT *et al.*, 2001).

A deficiência de fósforo pode acarretar baixo desenvolvimento de uma cultura como um todo. Os principais problemas estão relacionados com a má floração e frutificação, além de diminuição de área foliar, afetando diretamente o processo fotossintético, entre outros problemas diretamente relacionados aos já citados (CRUZ *et al.*, 2015; GRANT *et al.*, 2001). Portanto, não se pode garantir alimentos a toda população, nem em quantidade, tampouco em qualidade, sem o uso correto de fertilizantes e fertilizantes fosfatados.

1.1.2 Fontes de fósforo

Rocha é uma associação natural de diferentes minerais. Inúmeros minerais rochosos trazem o fósforo em sua composição, entretanto, apenas aqueles com teor mais elevado de fósforo, expresso em termos de seu percentual em pentóxido de fósforo (P_2O_5), terão potencial para uso como material fertilizante. O fósforo presente nas rochas fosfatadas pode ser liberado para a solução do solo através de processos de intemperismo nas seguintes formas: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , sendo chamados de fósforo inorgânico (P_i). Já o fósforo orgânico (P_o) é originado de processos de decomposição de resíduos vegetais, podendo chegar a 80% do fósforo total no solo em determinadas situações. Dentre suas principais formas estão: os fosfatos de inositol, fosfolípidos e ácidos nucleicos (GATIBONI, 2003).

Adicionalmente, o fósforo pode se encontrar no solo adsorvido a oxihidróxidos de ferro e alumínio (tais como hematita, gibbsita e goethita), em argilas silicatadas, ou mesmo em outras matérias orgânicas presente no solo. Desta forma, o fósforo encontrado no solo ligado a fase sólida, tanto na forma orgânica quanto inorgânica, pode ser classificado quanto a sua disponibilidade. Denomina-se fração lábil, aquela em que o fósforo se apresenta livre na solução do solo, ou fracamente adsorvido aos seus constituintes, podendo ser facilmente absorvido pelas plantas. Em contraposição está a fração não lábil, aquela em que o fósforo está fortemente adsorvido, tornando-o pouco disponível para a nutrição das plantas (MENDES; REIS JUNIOR, 2003; PAVINATO; ROSELEM, 2008).

Nos solos em que grande parte do fósforo está na forma não lábil, é observada uma baixa produtividade agrícola e um recurso utilizado para contornar essa situação é a aplicação de fertilizantes. Entretanto, essa adubação não é suficiente para garantir uma boa produção já que grande parte dela é perdida pela interação com os constituintes do solo e não está disponível no momento que a planta mais precisa (RESENDE E FURTINI NETO, 2007).

1.1.3 Fatores que influenciam a disponibilidade de fósforo

A interação do fósforo com solo ocorre através do mecanismo de sorção, que compreende processos de adsorção, fixação e precipitação. A adsorção caracteriza-se por um processo no qual o fósforo (adsorvato) se liga aos componentes dos solo (adsorvente) através da formação de complexos de esfera-externa (fisissorção) ou complexos de esfera-interna (quimissorção), como mostrado na representação apresentada na Figura 2. O aumento de interações do fósforo, através de ligações covalentes mais intensas, leva ao processo de fixação. Nos casos de formação de um novo produto, estável e com baixa solubilidade, ocorre o processo de precipitação (PINTO, 2012).

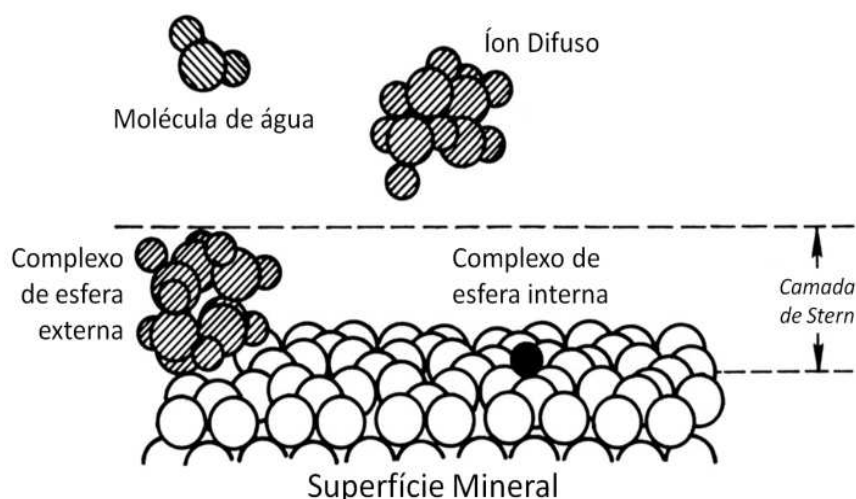


Figura 2 - Representação dos complexos de esfera interna, em que o material ligante é adsorvido fortemente nos grupos funcionais de superfície através de ligações covalentes ou iônicas ou uma combinação de ambas; e os complexos de esfera externa, onde moléculas de água se interpõem entre o ligante e o grupo funcional de superfície provocando forças de ligação eletrostática. Fonte: SODRÉ, 2012.

Estas interações ocorrem de forma dinâmica, entretanto, se observa que a quantidade de fósforo desorvida é inferior à quantidade sorvida nos componentes do solo, o que leva a uma deficiência deste nutriente. Quanto mais intemperizado o solo, ou seja, em solos oxídicos e com altos teores de argila, ocorre uma menor disponibilidade do fósforo, como pode ser observado em solos de regiões tropicais e subtropicais, chamados de solos drenos de fósforo (BAHIA, *et al.* 1983).

Dentre os fatores que contribuem para a disponibilidade de fósforo no solo, está a matéria orgânica. A matéria orgânica presente no solo, se decompõe, liberando ácidos orgânicos que acabam competindo com os sítios de adsorção aos quais o fosfato se liga ou ainda formando complexos organometálicos muito estáveis com Fe e Al em várias faixas de pH. Investigações sobre a ocupação destes sítios, relacionados à estrutura de ácidos, mostrou que os compostos com a maior quantidade de grupos funcionais OH e COOH são mais efetivos na competição pelos sítios de adsorção. Dessa forma, a presença de ácidos orgânicos no solo acaba se tornando um meio importante para uma maior disponibilidade de fosfato. Os ácidos passam a ocupar os sítios aos quais o fosfato se liga, tornando dessa forma o fósforo mais disponível na solução do solo. Entretanto, este efeito é transitório, uma vez que esses ácidos sofrem rápida mineralização e acabam se desligando dos sítios de adsorção antes ocupados (ANDRADE, 2001).

Um outro efeito que pode influenciar a disponibilidade de fosfato no solo é a presença de outros ânions inorgânicos como nitrato, sulfato, silicato, que também competem pelos sítios adsorptivos no solo. Estudos realizados mostraram que o fosfato tem uma maior afinidade pelos sítios adsorptivos do que os outros três ânions. Entretanto, o silicato apresenta uma maior afinidade do que o sulfato e nitrato, sendo capaz de deslocar o fosfato da superfície quando já adsorvido, ou seja, promovendo a desorção do fosfato. A sequência de aplicação destes elementos no manejo do solo é um fator preponderante, uma vez que a prévia aplicação do silício, reduz em cerca de 40% a adsorção de fosfato (POZZA *et al.* 2007).

Como mostrado, existem vários fatores que podem contribuir para a disponibilidade de fósforo, de acordo com as características e propriedades do solo. Logo, é de grande importância o desenvolvimento de pesquisas na área para a

obtenção do máximo aproveitamento deste nutriente quando aplicado nas culturas, de forma a se obter uma alta produtividade.

1.1.4 Fertilizantes fosfatados

De acordo com a legislação brasileira pode-se definir fertilizante fosfatado como o fertilizante que em sua fórmula apresenta o macronutriente fósforo como único nutriente ou como sendo aquele que está em maior porcentagem na sua formulação. Estes fertilizantes podem ser classificados de acordo com a forma como são comercializados, podendo ser sólido (pó ou grânulos) ou líquido (forma gasosa ou líquida). Ainda podem ser classificados de acordo com sua constituição química, como orgânicos, organo-minerais ou minerais (simples e mistos).

Dentro do mercado de fertilizantes os principais tipos de fertilizantes fosfatados produzidos são superfosfato triplo (TSP), fosfato diamônico (DAP), fosfato monoamônico (MAP), fosfato parcialmente acidulado e termofosfato.

A matéria prima básica para a produção de fertilizantes fosfatados é a rocha fosfática que pode conter entre 30% a 38% de P_2O_5 . As rochas sedimentares e ígneas são aquelas mais utilizadas no processo de extração. Nas rochas sedimentares, o fósforo é encontrado nos fosforitos, que são depósitos de guano e alumino-fosfatos formados por deposição de excremento e esqueletos de animais, na forma de hidrofluorapatita $[Ca_5(PO_4)_3OH,F]$ ou apatita carbonatada $[Ca_5(PO_4,CO_3OH)_3F]$. Nas rochas ígneas o fósforo é encontrado na forma de apatita, como por exemplo a fluorapatita $[Ca_5(PO_4)_3F]$ ou na forma de fosfatos secundários de bário, estrôncio e de terra-raras (KULAIF, 1999).

No Brasil, as principais fontes de fosfato são as rochas ígneas. Este tipo de rocha é encontrada principalmente nos estados de Minas Gerais, Goiás e São Paulo. Somente estes três estados contribuem com cerca de 1,1% das reservas mundiais de rochas fosfáticas. Essas rochas podem ser utilizadas após processamento mecânico diretamente no solo, entretanto devido à baixa solubilidade dos fosfatos presentes, não é observado uma boa resposta produtiva. Logo, se torna mais lucrativo a utilização de produtos com alto grau de solubilidade em solo, que são obtidos após tratamento químico ou tratamento térmico ao concentrado mineral, produzindo os fertilizantes fosfatados. Na Figura 3 é

apresentado um esquema geral do processo de obtenção de alguns tipos de fertilizantes fosfatados (SAUEIA, 2006).

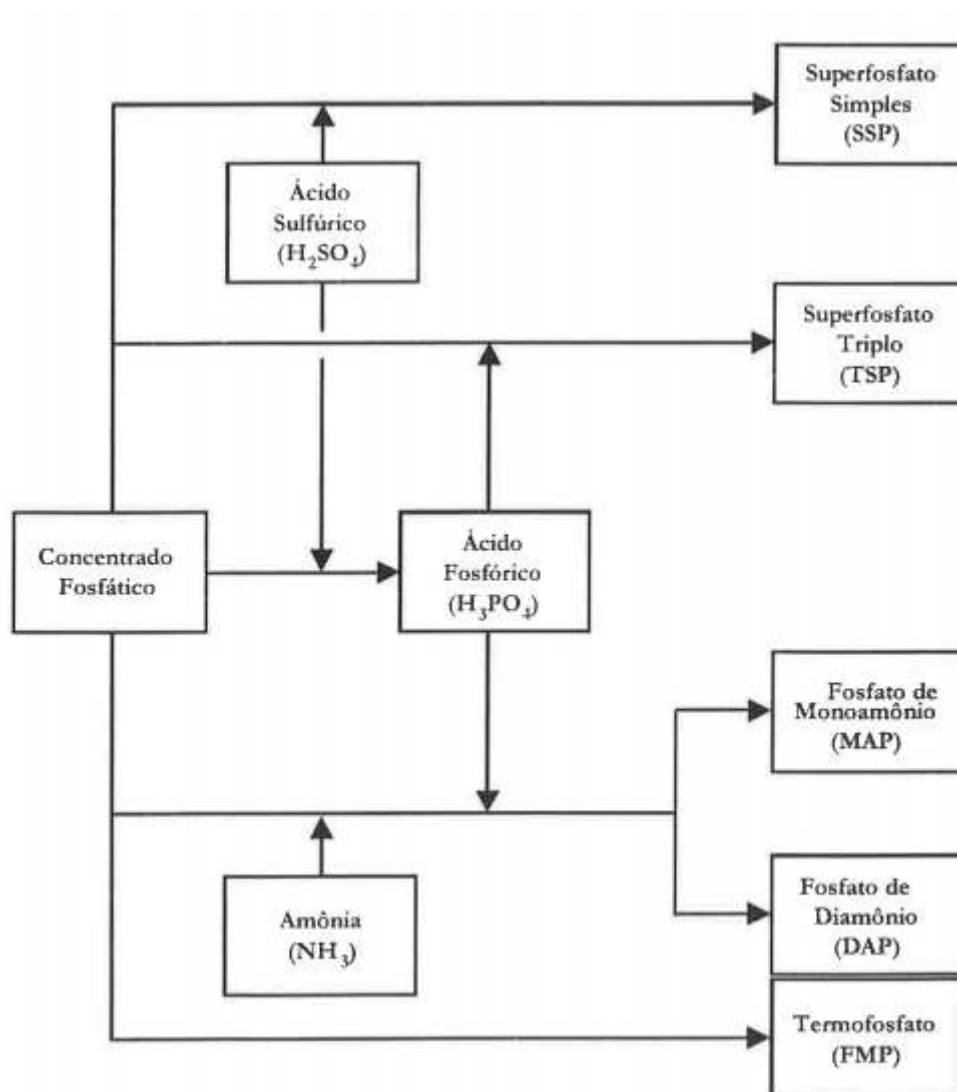


Figura 3 - Diagrama esquemático do processo de produção de fertilizantes fosfatados. Fonte: KULAY, 2004.

1.1.5 Impactos ambientais

Em projeções realizadas pela CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), acredita-se que para as safras de 2028/29 a área plantada no Brasil deve crescer em torno de 15,3%, resultando em um aumento produtivo de 26,8%. Com a perspectiva de aumento na produção agrícola do país, haverá também a necessidade de uma maior quantidade no uso de fertilizantes, para garantir uma nutrição adequada aos cultivares. Como já foi discutido anteriormente, a grande

interação do fósforo com o solo gera uma baixa disponibilidade deste nutriente às plantas, e por conseguinte, sua baixa concentração no metabolismo vegetal. Como medida de remediação, é comum a aplicação de fertilizantes em quantidades excessivas em culturas agrícolas de modo a garantir um suprimento adequado. Esse excesso de fertilizante aplicado acaba gerando um impacto negativo no meio ambiente, sendo um dos principais o favorecimento do processo de eutrofização. A eutrofização é caracterizada pelo crescimento descontrolado de plantas aquáticas e microalgas, devido a presença de nutrientes, como o fósforo, em grandes quantidades em meios aquáticos.

Naturalmente, o fósforo é encontrado nos ecossistemas aquáticos devido a presença de rochas fosfatadas no meio. Entretanto, a drenagem de águas de regiões agrícolas ou mesmo processos de lixiviação, acabam levando para cursos d'água uma grande quantidade desse nutriente, gerando um aumento de sua concentração que somadas às condições adequadas de luz, temperatura e pH acarreta o fenômeno chamado de eutrofização. A eutrofização ocasiona várias mudanças no aspecto físico das águas como sabor, odor, cor e turbidez, tornando-a imprópria para consumo humano. Além disso, provoca o crescimento descontrolado de plantas aquáticas como cianobactérias e microalgas, que ao se decomporem acabam reduzindo o nível de oxigênio disponível na água, resultando em uma alta mortalidade de espécies peixes (BARRETO *et al.* 2013).

Um impacto indireto do uso de fertilizantes está relacionado com a sua produção. A indústria de fertilizantes gera uma grande quantidade de resíduos que tem uma baixa taxa de reaproveitamento, como é o caso do fosfogesso. Este resíduo é proveniente do processo de ataque da rocha fosfática por ácido sulfúrico para a produção de ácido fosfórico. O fosfogesso é acondicionado a céu aberto, no entorno das plantas industriais, em pilhas. Este material é constituído majoritariamente por sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), apresenta elevado nível de impurezas, tais como fosfatos, fluoretos, minerais de ferro, radionuclídeos, entre outros (SAUEIA, 2006).

Com o intuito de encontrar uma solução para o grande acúmulo de fosfogesso, alguns estudos são feitos com o objetivo de avaliar seu reaproveitamento. As principais opções são o uso na indústria cimenteira, aterros

sanitários e na agricultura, onde é aplicado ao solo com o intuito de reduzir a toxicidade de alumínio, entre outros benefícios observados. Entretanto, ainda é necessário mais estudos para um melhor uso deste resíduo que é produzido em grandes quantidades (ARAÚJO; FERNANDES, 2013).

1.2 Solos

1.2.1 Aspectos gerais

O solo é um sistema complexo de ser estudado, uma vez que sua composição pode variar de acordo com a região em que se encontra. Variações de condições ambientais como temperatura, umidade, características físicas e químicas do solo e etc, modificam sua composição. Essas modificações ocorrem devido a um fenômeno denominado intemperismo, que pode ser físico, químico e/ou biológico. Os solos que mais sofrem com o intemperismo são aqueles encontrados em regiões tropicais e subtropicais, devido ao favorecimento das altas temperaturas e forte umidade dessas localidades. Estes solos altamente intemperizados são denominados latossolos e solos podzólicos.

Da sua constituição, a fase sólida do solo é formada por componentes orgânicos e inorgânicos. Os compostos orgânicos se originam da decomposição de plantas e animais, já os componentes inorgânicos são formados por minerais primários (quartzo, feldspatos, micas, entre outros) e minerais secundários (argilossilicatos, caulinita, oxi-hidróxidos), produtos do intemperismo sobre os minerais primários.

Devido a essa diversidade de constituintes, uma característica marcante do solo é sua capacidade de atuar como um “filtro” de poluentes (metais pesados, medicamentos, pesticidas, óleos, entre outros). A imobilização de contaminantes auxilia na redução de efeitos indesejados quando estes compostos são liberados no meio ambiente sem o devido cuidado. Esse processo de minimização da ação de compostos poluentes é conhecido como remediação. A remediação acontece devido a interação desses potenciais contaminantes com os componentes do solo, através de fenômenos de precipitação, complexação, reações de oxirredução, sorção, degradação bioquímica (biorremediação), dentre outros (SODRÉ 2012).

O principal problema encontrado no estudo de solos está relacionado a sua avaliação de qualidade, sendo este um tema de muito debate, uma vez que não se tem um padrão prático confiável estabelecido que possa ser seguido. Logo, como alternativa, são utilizados indicadores de qualidade que avaliam o solo de acordo com valores desejados para uma dada finalidade, como agricultura, reflorestamento, etc. Os indicadores utilizados são divididos em químicos, físicos e biológicos. Pode-se citar como indicadores físicos a avaliação de textura, espessura, densidade do solo, porosidade, capacidade de retenção de água. Para os indicadores químicos tem-se a avaliação de concentração de matéria orgânica, acidez e elementos fitotóxicos. Já para os indicadores biológicos são feitas análises de mensuração da biomassa microbiana no solo, atividade enzimática, nitrogênio mineralizável, entre outros (ARAÚJO *et al.*, 2012).

Quando se tem o intuito de se avaliar a composição do solo, alguns parâmetros químicos podem ser utilizados. Dentre estes parâmetros temos a medida de pH, teores de compostos ligados a fertilidade (nitrogênio, fósforo, cálcio, potássio, etc), a capacidade de troca catiônica (CTC), área superficial específica, matéria orgânica do solo, fenômenos de adsorção, entre outros (SODRÉ, 2012). A análise dos parâmetros citados contribuiu para um planejamento adequado de manejo e uso dos solos (LOZADA, 2015).

1.2.2 Latossolos

No Brasil, o solo do tipo Latossolo pode chegar a 39% da área total do território. Nesses locais é possível notar características como solos muito porosos, macios e permeáveis. Mesmo sendo um solo de baixa fertilidade com boas práticas de manejo se consegue uma alta produtividade agrícola.

Segundo o sistema brasileiro de classificação de solos, são encontrados no território nacional 7 tipos de latossolos, sendo eles: Ferrífero, Roxo, Vermelho-escuro, Vermelho-amarelo, Amarelo, Bruno e Vermelho-amarelo variação una. Na Figura 4 é apresentado um mapa da distribuição do Latossolo no Brasil.

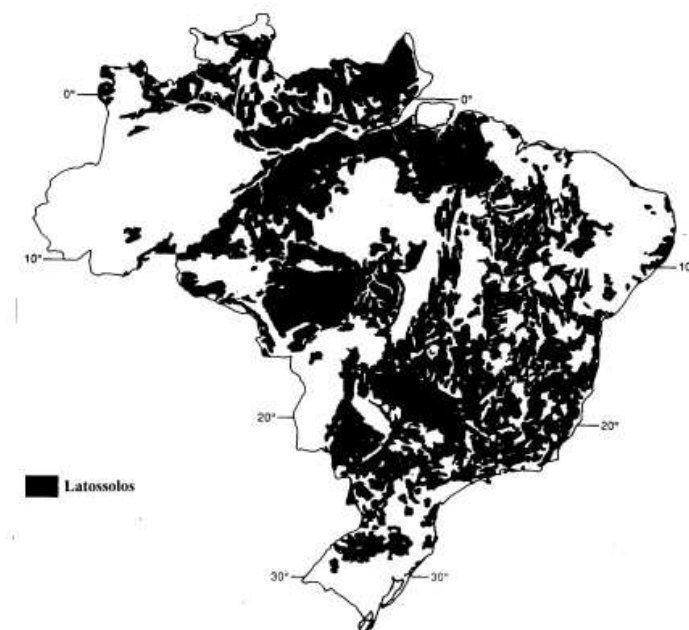


Figura 4. Áreas de ocorrência de Latossolos no Brasil. Fonte: Ker, 1997.

De maneira geral os Latossolos são identificados pela presença de caulinita e oxihidróxidos de ferro e alumínio em grande proporção na fração argila de sua constituição. Dentre os oxihidróxidos de ferro e alumínio mais encontrados temos a Gibbsita($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), Goethita(FeOOH) e Hematita(Fe_2O_3). A proporção destes constituintes nos solos é bastante variável, dependendo da sua localização e do tipo da classificação do Latossolo. (KER, 1997).

Uma característica muito importante deste tipo de solo, que deve ser levada em consideração quando este solo está presente em áreas cultiváveis é a alta capacidade de retenção de fósforo devido a presença dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Essa alta retenção é o fator que, como mencionado, limita sobremaneira a fertilidade destes solos, uma vez que o fósforo é um nutriente muito importante para o desenvolvimento de plantas.

1.2.3 Gibbsita

A Gibbsita é um mineral da classe dos hidróxidos, tem fórmula Al(OH)_3 . Ela é um dos constituintes da Bauxita, ocorrendo naturalmente associada a diásporo, bohemita, corindon, caulinita, goethita, e outros oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Sua estrutura é lamelar e normalmente se cristaliza em forma de estruturas

hexagonais com simetria monoclínica. Cada lamela é composta por camadas de átomos de alumínio hexacoordenados, arranjados entre duas camadas de 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 (MHE, 2019).

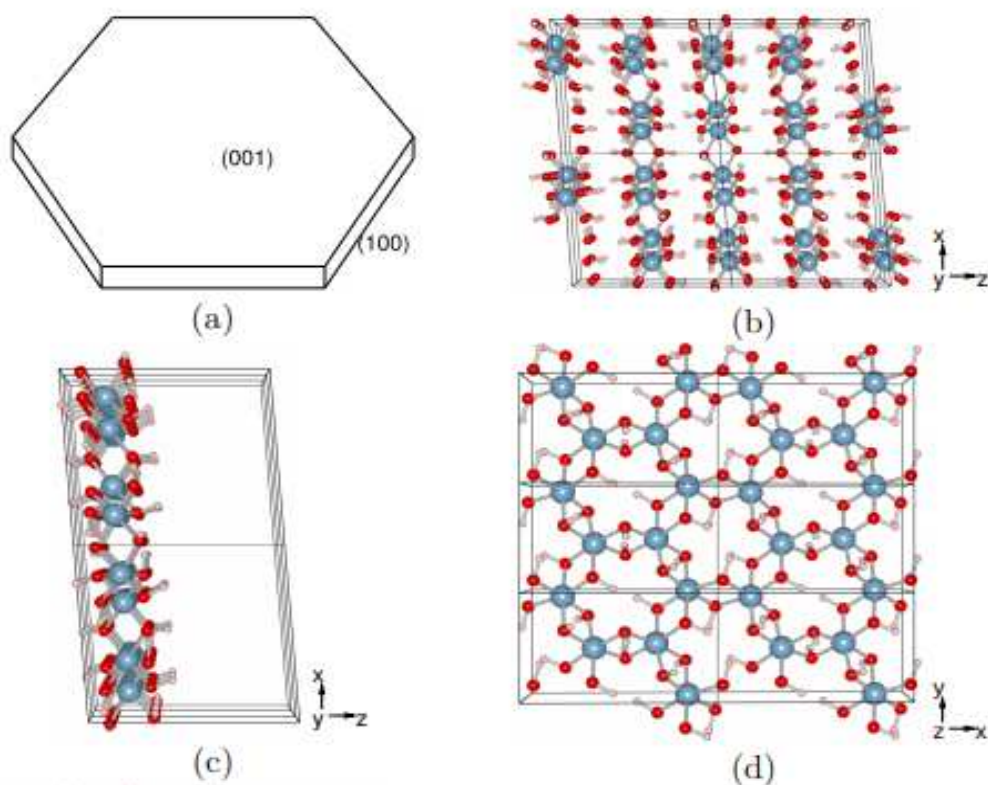


Figura 5 – a) padrão de cristalização de Gibbsita (hexagonal); b) Estrutura cristalina; c) e d) modelo de lamela. Os átomos em azul, vermelho e róseo representam respectivamente o alumínio, oxigênio e hidrogênio. Fonte: Oliveira, 2008.

Na Figura 5a é apresentado o padrão de cristalização hexagonal da gibbsita, com a indicação das faces (001) e (100). A estrutura cristalina da gibbsita é mostrada na Figura 5b, em que os átomos de alumínio são indicados na cor azul, o oxigênio em vermelho e o hidrogênio em róseo. Nas Figuras 5b e 5c são apresentados um modelo de lamela, com vista nos planos xz e yx respectivamente.

Pelo modelo de lamela (Figura 5d) pode-se observar que os íons OH^- do plano ao longo do eixo z, face (001) do cristal, são duplamente coordenados, de modo que a carga total destes grupos é neutra. O oxigênio se liga a dois átomos de

alumínio, que individualmente contribuem com carga $+1/2$, e a carga residual -1 é balanceada por um íon H^+ .

Nas faces (100) e (010) os íons OH^- se encontram simples e duplamente coordenados. Os grupos com coordenação simples apresentam uma carga residual de $-1/2$ que pode ser balanceada pela ligação a um próton, resultando em uma carga $+1/2$. Para que a superfície seja neutra, a quantidade de grupos com carga $-1/2$ e $+1/2$ deve ser iguais. O pH onde a superfície não está carregada é denominado de PZC e o seu valor está em torno de 10. Os grupos duplamente coordenados neutros somente são protonados em pH muito baixo. Já em pH muito alto eles acabam sendo desprotonados formando um grupo oxo. Destas análises conclui-se que em uma faixa de pH de 4-10, sítios da face (001) não influenciam na carga superficial total do material (HIEMSTRA; VAN RIEMSDIJK, 1999).

A gibbsita é um dos minerais responsáveis pela alta retenção do fósforo no solo. A retenção ocorre na superfície e/ou nos poros deste hidróxido de alumínio através da substituição dos grupos hidroxila superficiais. Os complexos de adsorção podem ocorrer através da formação de complexos de esfera interna ou externa, através de ligações monodentados ou bidentados. Em pH baixo (~ 5) a forma predominante de adsorção é a monodentada, com a retenção do fósforo na forma $H_2PO_4^-$. À medida que ocorre um aumento no valor do pH, as interações passam a ser predominantemente do tipo bidentadas, sendo a espécie retida o HPO_4^{2-} , o que torna a estrutura mais estável (RAJAN, 1975). Estudos de RMN sugerem que o processo de adsorção na superfície da gibbsita ocorre como um mecanismo de esfera interna predominantemente em $pH > 8$. Já o mecanismo de esfera externa se mostra favorecido em um ambiente de alta concentração de fosfato e baixo pH (JOHNSON *et al.*, 2002).

As interações com a superfície da gibbsita podem ocorrer de dois modos: através de um mecanismo ácido-base ou através de um mecanismo não-dissociativo. A presença de água durante o processo de interação não exerce influência significativa sobre a estrutura eletrônica da superfície. Entretanto, há uma forte interação com os grupos aquo e hidroxila da superfície através de ligações de

hidrogênio, que podem vir a influenciar em processos de adsorção (OLIVEIRA, 2008).

Tanada e colaboradores (2003), avaliaram a utilização de óxido-hidróxidos de alumínio (AlOOH) como material adsorvente de fósforo e observou-se a influência do pH no processo de adsorção do fósforo, tendo sido determinado como pH ótimo para adsorção $\text{pH}=4$. Também nestes tipos de compostos a adsorção de fósforo ocorreu através das hidroxilas presentes nas estruturas, não ocorrendo substituição dos grupos em condições muito ácidas nem muito básicas, evidenciando desta forma o carácter de troca iônica do processo. Estudos com bauxita mostraram que a dessorção do fosfato somente ocorreu em um ambiente muito ácido ($\text{pH}<1$) e em um ambiente muito básico ($\text{pH}>13$), confirmando o mecanismo de troca de ligantes para a adsorção (ALTUNDOGAN; TUMEN, 2001).

Assim, com a crescente demanda por uma produção agrícola eficiente e acessível, se torna interessante o estudo de formas de melhor aproveitamento do fósforo no processo de fertilização agrícola. Uma das perspectivas é a análise das interações deste nutriente com os componentes minerais do solo, tal como a gibbsita. Para esta abordagem, dentre as ferramentas que podem ser utilizadas, tem-se a química teórica.

1.3 Contribuições da química teórica para o desenvolvimento agrícola

Com a busca por tecnologias que possam impulsionar o desenvolvimento da produção agrícola, a utilização da química teórica associada a métodos computacionais trouxe grandes avanços para a área. Com a sua utilização adquiriu-se meios de avaliação e estudo de compostos empregados na formulação de pesticidas, bem como propor a formulação de fertilizantes mais eficientes. Desta forma, contribuindo para a redução do impacto ambiental causado pela utilização destes produtos. Assim, com a química teórica computacional associada aos conceitos de química quântica, se torna possível a previsão de várias propriedades químicas e físicas desses compostos. Dentre as propriedades que podem ser estudadas temos taxas de reação, localização de estruturas mais estáveis,

determinação de propriedades óticas, compreender estados de vibração de uma molécula, estudos energéticos, etc (MCARDLE *et al.*, 2020).

Dentre as aplicações, temos como exemplo estudos com os pesticidas, que são compostos muito utilizados na agricultura intensiva, devido a necessidade de eliminação de diversos tipos de pragas. Entretanto, o uso indiscriminado destes compostos pode levar a danos na saúde humana e animal, além de contaminação ambiental, uma vez que no processo de degradação dos pesticidas, pode ocorrer a formação de subprodutos com uma toxicidade maior do que o produto original. Assim, Villaverde *et al.* (2017) propuseram um estudo prévio que possibilitasse a triagem de pesticidas. O trabalho foi realizado com base em um modelo teórico em que foram avaliadas propriedades físico-químicas, mecanismos de reação e de degradação química destes compostos, de forma a dimensionar o impacto ambiental desses compostos e seus subprodutos. O método escolhido pelo autor para este fim foi o modelo quantitativo de relação de reatividade da estrutura (*Quantitative Structure-Activity Relationships* - QSAR) (HANSCH *et al.*, 1962, 1964, 1969). Os resultados obtidos com a utilização do QSAR são altamente dependentes da quantidade e qualidade dos dados iniciais (parâmetros de entrada) e dos descritores selecionados (resposta matemática das funções). Neste trabalho, para descrever de uma melhor maneira as mudanças eletrônicas nas estruturas das moléculas utilizou-se métodos químico-quânticos.

Um outro estudo que pode-se relatar foi realizado com um herbicida muito utilizado no Brasil, o Glifosato ($C_3H_8NO_5P$), um composto que tem como função a eliminação de plantas indesejáveis em lavouras, mas que tem seu uso associado a problemas de saúde como dermatite de contato, síndrome tóxica, arritmias cardíacas, elevação de enzimas hepáticas, acidose metabólica, entre outros efeitos (COUTINHO *et al.*, 2005). Desta forma, para uma melhor compreensão da ação deste composto, Choque e Nogales (2019) estudaram suas propriedades moleculares com a ajuda de métodos químicos quânticos computacionais. Foram realizados cálculos com métodos de mecânica molecular (empíricos), *ab initio* e semi-empíricos, obtendo-se parâmetros químicos como distância e ângulos de ligação, bem como propriedades químicas necessárias para a realização de estudos QSARS e de bioatividade.

Uma outra classe de compostos que também vem sendo estudada do ponto de vista teórico são os fertilizantes, uma vez que eles são um dos aspectos mais importantes do ciclo produtor agrícola já que um solo com baixa fertilidade gera uma baixa produção e com qualidade ruim. Assim, cada vez mais se busca formulação de fertilizantes que sejam mais sustentáveis e que permitam o seu máximo aproveitamento, evitando perdas por processo de lixiviação, volatilização ou imobilização, que podem acabar gerando impactos negativos ao meio ambiente. Baigorri *et al.* (2013) estudaram a utilização de complexos de fosfato-metal-húmico como fonte biodisponível de fósforo. As substâncias húmicas são moléculas derivadas de biopolímeros formados no solo decorrente da decomposição de plantas e resíduos animais por meio de processos químicos e biológicos, uma vez que são resistentes à ação microbiana. Neste estudo foi proposto o estudo da formação de fertilizantes do tipo superfosfato simples (SSP) e superfosfato triplo(TSP) contendo complexos fosfato-metal-húmico. Utilizando o programa Gaussian (FRISCH, *et al.* 2016) e a teoria do funcional de densidade com o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1988; LEE; YANG; PARR, 1988) para otimização geométrica foi possível caracterizar os complexos em ambas as matrizes e também se obteve a descrição de um complexo estável formado na matriz SSP que ainda não havia sido relatado.

Já Moraes *et al.* (2018) utilizaram materiais duplos lamelares intercalados com fosfato em diferentes conformações e avaliaram as características de interação desse material, bem como suas propriedades termodinâmicas em processos de troca aniônica e desidratação. As investigações foram realizadas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Nas simulações de troca aniônica, observou-se a espontaneidade de liberação do íon fosfato frente a substituição pelo íon carbonato, o que pode tornar esse material interessante para uma possível aplicação no desenvolvimento de novos tipos de fertilizantes.

Como mostrado, várias são as contribuições da química teórica para o estudo do melhoramento de produtos utilizados na agricultura. Logo, diante de tudo que foi relatado, este trabalho tem como proposta o estudo teórico da adsorção de fósforo em materiais lamelares derivados de minerais encontrados em solo, com a possibilidade de uso para a produção de fertilizantes com baixo impacto ambiental e

que sejam sustentavelmente viáveis. As análises a serem realizadas visam a avaliação das interações do fósforo em minerais ricos em alumínio, demonstrando mecanismos para adsorção/dessorção do fósforo e parâmetros termodinâmicos necessários a avaliação da interação no material proposto.

2 METODOLOGIA

2.1 Teoria do Funcional de Densidade

A energia total de um sistema (átomo, molécula ou sólido) é dada pela soma das contribuições de energia translacional, rotacional, vibracional e eletrônica. No caso de um sólido, devido à perda dos graus de liberdade relativos à translação e à rotação, as contribuições para a energia total do sistema decorrem apenas da energia vibracional e da eletrônica, sendo a energia eletrônica muito maior que a energia vibracional.

Essas contribuições podem ser estudadas separadamente, uma vez que de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, que leva em conta o fato de que a massa do elétron é infinitamente menor que a massa do núcleo, os movimentos de núcleo e elétrons podem ser tratados de forma independente, ou seja, desacoplados. Assim, a determinação da contribuição da energia vibracional pode ser feita através do cálculo da função de partição vibracional e a energia eletrônica através do uso de métodos quânticos.

Na mecânica quântica, uma das principais expressões matemáticas é a equação de Schrödinger.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

Onde E é a energia do sistema, ψ é a função de onda, e \hat{H} é o Operador Hamiltoniano.

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, temos a seguinte expressão para o Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

sendo o primeiro termo da expressão referente a energia cinética dos elétrons, o segundo termo se refere a energia potencial elétron-núcleo (chamado também de potencial externo) e o terceiro se refere a energia potencial elétron-elétron.

Contudo, a equação de Schrödinger se torna de difícil análise quando temos sistemas com um número grande de elétrons, uma vez que para um sistema com N elétrons, a solução da equação depende de 3N parâmetros, tornando praticamente inviável a possibilidade de sua resolução de forma exata.

Uma alternativa para se analisar sistemas mais complexos, foi formulada por Kohn e Sham (1965) ao trabalharem com os teoremas de Hohenberg e Kohn (1964), onde a solução da equação de Schrödinger estaria atrelada a densidade de carga eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, ao invés da função de onda, ψ , formulando a chamada teoria do funcional de densidade- DFT(density functional theory).

Os teoremas de Hohenberg e Kohn (1964) propõe que:

1- A energia do estado fundamental na equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

A prova deste teorema pode ser feita por contradição. Inicialmente, considera-se um sistema eletrônico cujo estado fundamental não seja degenerado. Para este estado temos que o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H} = T + U + V \quad (3)$$

Supondo que o potencial não é determinado unicamente pela densidade do estado fundamental, desta forma, ela poderá estar associada a dois potenciais diferentes, $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$. Para dois potenciais diferentes, existem dois hamiltonianos diferentes, sendo eles H e H', os quais geram funções de onda diferentes para o estado fundamental, ou seja, ψ e ψ' .

Pelo princípio variacional, a energia E do estado fundamental de um sistema segue a seguinte desigualdade:

$$E \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (4)$$

Como ψ' não é um autoestado de \hat{H} , podemos afirmar que:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (5)$$

O último termo da equação pode ser escrito como:

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (6)$$

Como os hamiltonianos diferem apenas pelo potencial externo temos que:

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E' + \langle \psi' | v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r}) | \psi' \rangle \quad (7)$$

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E' + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (8)$$

Substituindo a equação 8 na equação 5 temos que:

$$E < E' + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (9)$$

$$E < \langle \psi' | H + V - V' | \psi' \rangle = E' + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (10)$$

De maneira análoga temos que:

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle \quad (11)$$

Que resulta em:

$$E' < E + \int \rho(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (12)$$

Somando as equações 9 e 12, temos que:

$$E + E' < E' + E \quad (13)$$

A equação (13) apresenta um resultado absurdo, de modo que pode-se concluir que a densidade do estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$, determina o potencial externo,

$v(\mathbf{r})$, de maneira única e inequívoca, ou seja, o potencial $v(\mathbf{r})$ é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

2- A energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e atinge seu valor mínimo quando $\rho(\mathbf{r})$ é a verdadeira densidade do estado fundamental do sistema.

Pode-se expressar a energia como um funcional da densidade da seguinte forma:

$$E v[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (14)$$

onde F é denominado de funcional universal de ρ , que independe do potencial externo $v(\mathbf{r})$.

$$\text{sendo:} \quad F \equiv \langle \psi | T + \hat{U} | \psi \rangle \quad (15)$$

Contudo, uma expressão exata para o funcional $F[\rho]$ não é conhecida, devido a complexidade dos sistemas que são estudados.

Desse modo, Kohn e Sham introduziram a ideia de análise de um sistema de partículas que não interagem imersas em um potencial efetivo, de forma que a densidade de estados seria semelhante àquela de sistemas em que as partículas interagem. Assim, a energia como um funcional da densidade poderia ser expressa da seguinte maneira:

$$E v[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho] + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (16)$$

$$\text{onde: } T[\rho] = G[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

sendo $G[\rho]$ correspondente à energia cinética de um gás de elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho]$, as interações eletrônicas e a correção da energia no termo de troca e correlação (funcional não conhecido, mas passível de aproximação).

A solução da equação pode ser encontrada utilizando a equação de Schrodinger para o átomo de hidrogênio, devido a proposição de que as partículas não interagem.

Temos então que o Hamiltoniano seria:

$$\hat{H} = \left(\frac{-1}{2} \nabla_i^2 \right) + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

Em que $v_{eff}(\mathbf{r})$ é o potencial externo efetivo:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v \quad (18)$$

$v_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{E_{xc}[\rho]}{\rho(\mathbf{r})} \quad (19)$$

e a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (20)$$

Logo, a equação de Kohn-Sham a ser resolvida através de um processo auto-consciente é:

$$\left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (21)$$

A substituição da busca pela função de onda na equação de Schrödinger pela densidade eletrônica restringe a sua solução à necessidade de determinação de 3 variáveis, o que torna sua resolução muito mais simples (PARR; YANG, 1994).

Desta forma, foi utilizado para a realização dos cálculos executados neste trabalho o pacote Quantum-ESPRESSO, software de livre distribuição pela General Public License (GIANNOZZI *et al.*, 2009). Este pacote se baseia na Teoria do Funcional de Densidade, utilizando condições periódicas de contorno, pseudopotenciais (norma conservada, ultrasoft e bases PAW) e conjunto de bases de autofunções dado por ondas planas. Dentre as possibilidades de uso do programa, pode ser possível a realização de cálculos de otimização de estruturas, propriedades espectroscópicas, dinâmica molecular, espectro de fônons, gráfico de densidade de carga e de estados, entre outros.

2.2 Potenciais de troca e correlação

Pela equação 19, observa-se a necessidade de determinação da energia de troca e correlação. Contudo, não é possível obter uma expressão exata para este funcional, sendo desta forma, obtido através de aproximações. Várias são as aproximações utilizadas para representá-lo, que variam em complexidade e custo computacional. Entre os potenciais mais comuns podemos citar a Aproximação da

Densidade Local (LDA) e a Aproximação Generalizada do Gradiente de Densidade (GGA).

A Aproximação da Densidade Local (LDA) é uma das aproximações mais simples e consiste na obtenção do funcional de troca e correlação. Baseando-se no fato de que um sistema não homogêneo pode ser tratado como um sistema homogêneo ao se reduzir o sistema em partes infinitesimais, onde a densidade seja semelhante a de um gás homogêneo de elétrons interagentes. Desta forma, a energia de troca e correlação pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) (\epsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))) d^3\mathbf{r} \quad (22)$$

em que $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação para um gás de elétrons com densidade de carga uniforme. O termo de troca, $\epsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$, pode ser determinado precisamente, através da equação de Dirac. Contudo, o termo de correlação, $\epsilon_c^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$, não pode ser determinado de forma exata, mas sim aproximado de forma precisa por métodos de cálculo quântico de Monte Carlo (CEPERLEY; ALDER, 1980). Para o termo de troca temos que:

$$\epsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

A utilização desta aproximação LDA é bastante útil no estudo de uma grande variedade de sistemas. No entanto, para sistemas que possuem densidade localizada, como os metais de transição, a aproximação não se mostra tão eficiente (ALMEIDA, 2017; COSTA, 2011).

Para sistemas em que a densidade é localizada e não uniforme, utiliza-se a Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA. Neste tipo de funcional é incluída a variação na densidade local, fazendo com que esta aproximação seja uma das mais utilizadas atualmente. A energia de troca e correlação é dada pela seguinte expressão (ALMEIDA, 2017):

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r})) = \int (\rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla(\rho(\mathbf{r}))|)) d^3\mathbf{r} \quad (24)$$

Como pode ser observado pela equação (s), este funcional leva em conta o módulo do gradiente, $|\nabla(\rho(\mathbf{r}))|$, tornando sua construção mais generalizada. Ao contrário do que ocorre no LDA, não há uma forma única para a GGA, sendo possíveis muitas variações. Dentre as inúmeras possibilidades para essa aproximação, temos a PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), que foi a escolhida para ser utilizada neste trabalho.

2.3 Rede recíproca e Zona de Brillouin

A periodicidade de sistemas cristalinos pode ser representada através da utilização de um conjunto de bases, que ao serem repetidos infinitamente, se constrói toda a estrutura do cristal. As bases podem ser descritas através de um conjunto de pontos matemáticos, sendo este conjunto chamado de rede cristalina. O esquema apresentado na Figura 6, descreve como uma estrutura cristalina pode ser representada pela combinação de um conjunto de bases e de uma rede (KITTEL, 2005).

As redes utilizadas para descrever a estrutura cristalina são denominadas de rede de Bravais. As redes de Bravais descrevem apenas a geometria da estrutura periódica, não levando em conta a natureza das bases, que podem ser íons, átomos, moléculas, etc. Matematicamente, elas podem ser descritas como um conjunto infinito de pontos cujas posições são definidas pelo vetor \mathbf{R} , da forma:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (25)$$

em que \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são chamados de vetores primitivos e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros quaisquer.

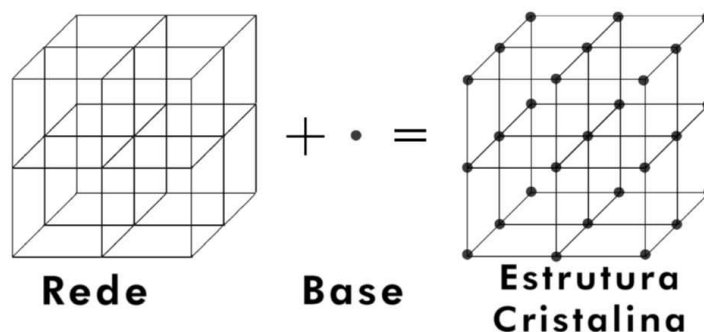


Figura 6 - Esquema mostrando como a combinação de uma rede e de uma base descrevem uma estrutura cristalina

Os vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são definidos no que se conhece como célula primitiva (célula unitária de menor volume possível) que ao ser transladada através de todos os vetores da rede de Bravais, preenche todo o espaço sem que haja sobreposições ou espaços vazios. A escolha de célula primitiva pode ser realizada de diversas formas para uma mesma rede de Bravais. Em algumas situações é importante que a escolha da célula seja de tal forma que ela possua a simetria completa da sua rede de Bravais. Nesse sentido, pode-se optar pela escolha de uma célula unitária convencional. A célula unitária convencional é escolhida geralmente com tamanho maior que a célula primitiva, no entanto possui a simetria necessária. As células unitárias são descritas pelos parâmetros de rede que especificam o tamanho dos lados da célula unitária, sendo denotado pelos valores a , b e c (correspondem ao tamanho dos vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3) e pelos ângulos formados entre estes vetores, os ângulos α , β e γ , como pode ser observado pela Figura 7.

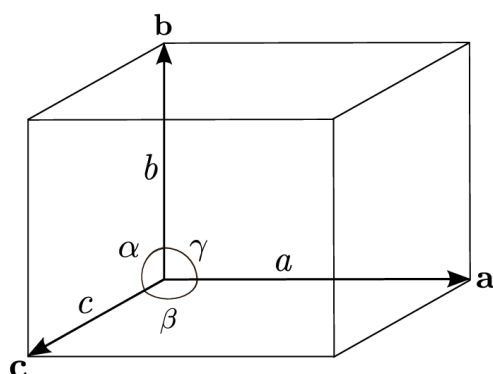


Figura 7 - Parâmetros de rede que descrevem uma célula unitária. Para um sistema cúbico $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Fonte: Hudspeth, 2012.

A célula primitiva com simetria total da rede de Bravais é denominada célula de Wigner-Seitz. A célula de Wigner-Seitz pode ser construída, traçando-se linhas conectando um ponto da rede a todos os outros na rede, tomando-se a bissetção de cada linha com um plano, e escolhendo-se o menor poliedro contendo o ponto limitado por esses planos (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

A todo cristal pode-se associar duas redes, uma rede cristalina no espaço real (rede de Bravais) e uma rede recíproca. A rede recíproca pode ser definida como aquela que através de um conjunto de pontos no espaço de vetores de onda

(também chamado de espaço \mathbf{k} ou espaço recíproco) consegue descrever a periodicidade da rede cristalina no espaço real. Desta forma, uma rede recíproca associada a uma rede de Bravais deve satisfazer a seguinte igualdade:

$$e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (26)$$

sendo esta igualdade somente verdadeira, se:

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (27)$$

Logo, assim como a rede direta pode ser descrita por um conjunto vetores \mathbf{R} , a rede recíproca pode ser descrita como um conjunto de vetores \mathbf{G} , da forma:

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \quad (28)$$

em que \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 são vetores de onda da rede recíproca e m_1 , m_2 e m_3 números inteiros quaisquer. (COSTA, 2011)

Os vetores primitivos da rede recíproca podem ser obtidos a partir da seguinte expressão:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (29)$$

A célula primitiva de Wigner-Seitz que se encontra no espaço real tem seu equivalente no espaço recíproco, sendo chamada de primeira Zona de Brillouin. A determinação da primeira Zona de Brillouin pode ser feita com a escolha do menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores da rede recíproca, traçados a partir da origem (KITTEL, 2005).

2.4 Teorema de Bloch e Método Monkhorst-Pack

Para um sistema sólido que possua uma rede cristalina as funções de onda do Hamiltoniano podem ser representadas na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede. Esta afirmação é

justificada pelo Teorema de Bloch. Para satisfazer este teorema, as principais funções de base utilizadas para a determinação da função periódica são as funções de ondas planas. Cada função de onda orbital é expressa como uma combinação de ondas planas que diferem por vetores de rede recíprocos. Na equação 30 é mostrada uma expressão para a expansão das ondas planas.

$$\psi_i^k(\mathbf{r}) = \sum_G a_{i, \mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (30)$$

em que $a_{i, \mathbf{k}+\mathbf{G}}$ são os coeficientes de expansão variacional, \mathbf{k} e \mathbf{G} são vetores do espaço recíproco e \mathbf{r} é o vetor do espaço real.

Assim, com o Teorema de Bloch troca-se o problema de calcular um número infinito de funções de onda de todos os estados ocupados por um número infinito de pontos \mathbf{k} . Contudo esse procedimento é inviável, uma vez que cada ponto utilizado resulta em uma matriz que precisa ser diagonalizada. Assim, uma abordagem utilizada é a escolha de uma amostragem de pontos \mathbf{k} finita, pelo método Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Este método consiste na escolha de pontos especiais de uma rede, selecionados através de análise de simetria. Desta forma, somente os pontos não-equivalentes por simetria são utilizados nos cálculos, o que reduz significativamente a sua complexidade (COSTA, 2011).

2.5 Condições periódicas de contorno

Nas condições periódicas de contorno uma caixa de partículas é replicada nas 3 dimensões, gerando uma rede infinita. Na Figura 8 é apresentada uma caixa bidimensional, cercada por 8 vizinhos. Pode-se observar pela figura que quando uma partícula deixa a caixa em um de seus lados, uma partícula idêntica entra na caixa no lado oposto, de forma que o número de partículas dentro da caixa sempre permanece constante .

Não existem paredes nos limites da caixa, de forma que é utilizada somente para fornecer um sistema conveniente para medir as coordenadas das partículas localizadas em seu interior (LEACH, 2001).

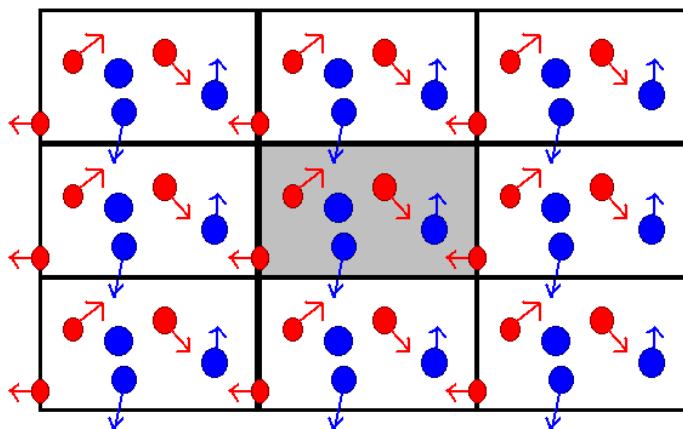


Figura 8. Condições periódicas de contorno em duas dimensões. Fonte: Bernardino, 2013.

Logo, é conveniente utilizar as condições periódicas de contorno na representação de um sólido cristalino, uma vez que sua estrutura pode ser construída pela repetição periódica de uma configuração básica de átomos no espaço, essa representação torna a análise, representação e visualização de sólidos mais simples.

A unidade de repetição periódica se denomina célula unitária, onde as posições atômicas podem ser definidas através de vetores de translação, como mostrado na equação 31.

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (31)$$

em que \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são vetores de rede e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros. Todos os pontos da rede são definidos por combinações lineares destes vetores, com coeficientes inteiros (BRUM, 2014).

2.6 Pseudopotenciais e método PAW

Uma aproximação muito importante utilizada em cálculos teóricos, como na DFT, leva em conta o fato de que normalmente estamos interessados nos elétrons de valência de um átomo, pois são esses elétrons que são responsáveis pelas

ligações químicas e grande parte das propriedades físicas e químicas. Os elétrons mais internos, chamados de elétrons de caroço, são pouco afetados pelo ambiente atômico. Desta forma, a representação das funções de onda dos elétrons de valência pode ser feita através da utilização de um conjunto de base, ou seja, da expansão de uma função base que possui um número finito de termos. As principais funções de onda utilizadas para esta expansão são as funções de ondas planas (COSTA, 2011).

Contudo, a utilização de funções de base de ondas planas não é ideal para a representação de funções que oscilam rapidamente, como a dos elétrons mais próximos ao núcleo. Essas oscilações dão origem a uma grande energia cinética e um número muito grande de ondas planas seria necessário para modelar adequadamente o sistema e isso se torna mais problemático quando se trata de sistemas sólidos que possuem elementos mais pesados, que possuem mais elétrons centrais, resultando em um comportamento oscilatório maior.

Como alternativa para contornar esse problema, se utiliza a aproximação de pseudopotencial. Nessa aproximação, os elétrons de caroço são descritos juntamente com o potencial do núcleo e somente os elétrons de valência são descritos explicitamente. Conforme podemos ver na Figura 9, o pseudopotencial nada mais é do que uma função potencial que traz a mesma forma da função de onda verdadeira fora da região de valência, mas com menos nós na região mais interna próxima ao núcleo. Essa aproximação gera uma grande redução de esforços computacionais uma vez que se reduz o número de termos necessários para a expansão da função de onda plana (COSTA, 2011; LEACH, 2011).

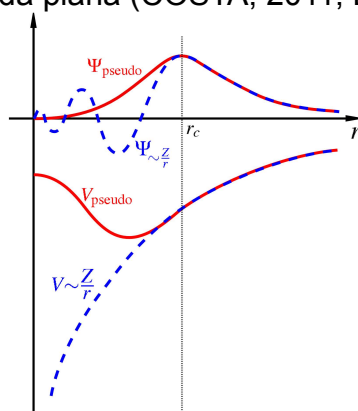


Figura 9. Representação esquemática do pseudopotencial e sua pseudo função de onda. Fonte: Matos, 2009.

Para a utilização das ondas planas nos cálculos é necessário um truncamento na energia cinética que seja menor ou igual a um determinado valor chamado de energia de corte, equação 32, ou raio de corte, que varia de acordo com o sistema a ser estudado (LEACH, 2011). A escolha da energia de corte possibilita a seleção do coeficiente de expansão variacional, $a_{i,k+G}$, para as ondas planas de um conjunto de bases discreto e finito.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}|k + G|^2 \quad (32)$$

Dentre os tipos de pseudopotenciais desenvolvidos, foi criado por Vanderbilt um pseudopotencial chamado de ultrasoft (VANDERBILT, 1990), que por não possuir a norma conservada se tornam ainda mais suaves, permitindo uma maior redução dos valores de energia de corte. Entretanto, o fato de a norma não ser conservada traz algumas desvantagens, como por exemplo: as funções de onda não são normalizadas, a expressão de densidade de carga precisa ser corrigida e a equação de autovalores passa a ter um termo de recobrimento (overlap) não diagonal (SANTOS, 2009).

As principais características dos pseudopotenciais ultrasoft foram utilizadas para a criação do método PAW (BLOCHL, 1994). Este método consiste no mesmo formalismo utilizado na construção dos pseudopotenciais ultrasolf, no entanto com algumas adaptações de forma a melhorar a descrição dos elétrons de caroço de um átomo (COUTO, 2012). Para tanto, a pseudofunção utilizada é desmembrada em duas partes, uma parte deslocalizada em que se utiliza base de ondas planas e uma segunda parte localizada nos núcleos (FERREIRA, 2013). De forma geral, este método se mostra preciso e eficiente para a realização de cálculos de estrutura eletrônica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Parâmetros de convergência e otimização estrutural

Neste trabalho todos os cálculos foram realizados utilizando a teoria DFT com condições periódicas de contorno. Inicialmente, realizou-se cálculos preliminares com o objetivo de identificar os tamanhos mínimos da expansão da função de base

e da amostragem de pontos K, necessárias para promover uma descrição correta da estrutura mais estável do *bulk* para a Gibbsita. A estrutura da Gibbsita foi obtida a partir de arquivos de informação cristalográficas (CIF) (SAALFELD e WEDDE, 1974). Foram analisados os valores de energia de corte da função de onda e amostragem de pontos K, que garantam a convergência dos cálculos com um variação de energia total menor do que 10^{-4} Ry/átomo e componente de forças sobre os átomos menor que 10^{-3} Ry/Bohr, de forma que se consiga empregar o menor custo computacional possível. Todas as figuras obtidas das estruturas neste trabalho foram geradas com o auxílio do programa xcrystden (KOKALJ, 1999).

As análises foram realizadas variando-se a energia de corte de 10 a 50 Ry com intervalos de 5 Ry e a amostragem de pontos K nas malhas de 1 x 1 x 1 a 6 x 6 x 6. Como foi mencionado na metodologia, foram utilizados funcionais de troca e correlação do tipo PBE, método PAW para descrever os núcleos e os elétrons internos, todos disponibilizados pelo Quantum Espresso (GIANNOZZI *et al.* 2009). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 10.

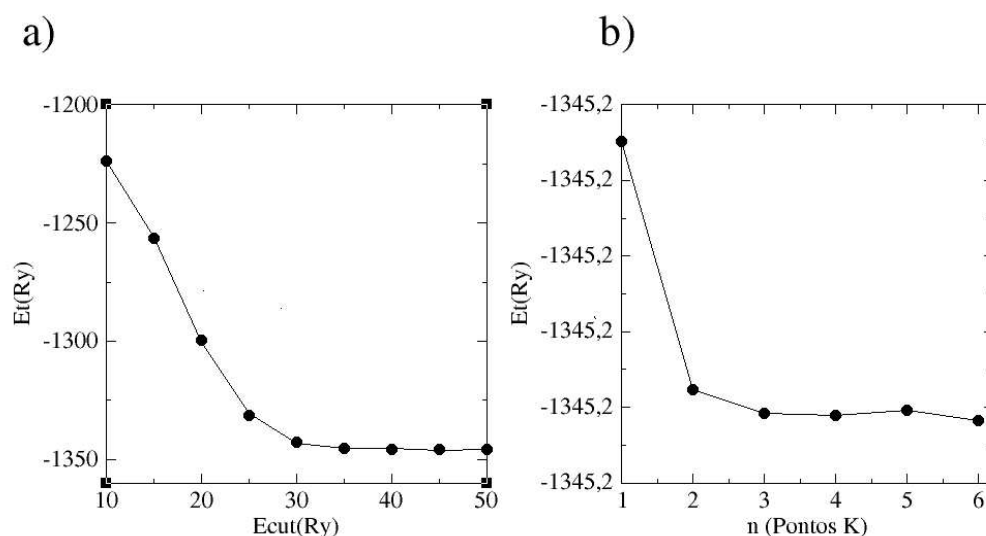


Figura 10 - Análise de energia de corte e amostragem de pontos K. a) variação da energia de corte. b) amostragem de pontos K com variação na malha $n \times n \times n$. Fonte: A Autora

Os testes avaliaram o efeito da energia de corte e da amostragem de pontos K no abaixamento da energia total do sistema. Para esta avaliação, os parâmetros analisados foram plotados versus a energia total do sistema, E_t . Primeiramente, variou-se a energia de corte relacionada a função de onda, mantendo-se fixa a

amostragem de pontos K em uma malha 1 x 1 x 1 (Figura 10a). Posteriormente, foi avaliado o efeito do aumento da amostragem de pontos K, fixando-se o valor da energia de corte da função de onda em 35 Ry, de forma que a variação de energia total fosse mínima (Figura 10b).

Os valores escolhidos com base na análise dos gráficos foram de energia de corte de 35 Ry e amostragem de pontos K a malha 3 x 3 x 3. Com estes valores foi obtido a menor energia total para o sistema utilizando os menores valores das respectivas variáveis, o que garante um menor custo computacional com a garantia de reprodução adequada da estrutura a ser estudada. Como recomendado pelo programa Quantum ESPRESSO, a variável de energia de corte para a densidade de carga do sistema foi definida como 4 vezes o valor da energia de corte da função de onda, sendo portanto 140 Ry. Na Figura 11 é apresentada a estrutura da célula unitária obtida para Gibbsita.

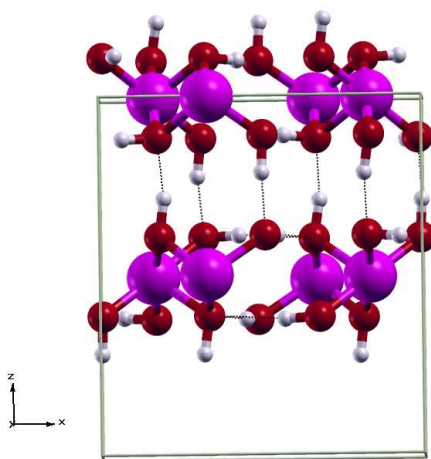


Figura 11 - Célula unitária obtida após a otimização. Nesta figura e nas seguintes, os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo e o H em branco. Fonte: A Autora.

Com a escolha da energia de corte da função de onda e da amostragem de pontos K verificou-se a capacidade deste método de reproduzir de maneira adequada as propriedades estruturais da Gibbsita. Para isso, determinou-se os parâmetros de rede da estrutura obtida e estes foram comparados com valores encontrados na literatura.

Na literatura é reportado que a Gibbsita pertence ao grupo espacial $P2_1/n$ e possui os seguintes valores de parâmetros de rede : $a = 8,65 \text{ \AA}$, $b = 5,08 \text{ \AA}$, $c = 9,74 \text{ \AA}$, e ângulo $\beta = 94,54^\circ$ (BALAN, *et al.* 2006). Na Tabela 1, os valores obtidos dos

parâmetros de rede da estrutura otimizada são apresentados e comparados com valores experimentais. Os resultados obtidos para todos os parâmetros apresentaram um erro percentual inferior a 5%, o que nos indica uma boa reprodutibilidade da estrutura com a utilização dos valores das variáveis definidas.

Tabela 1 - Comparação dos parâmetros de rede.

Parâmetros	Calculado	Experimental	Erro(%)
a(Å)	8,39	8,65	2,99
b(Å)	4,92	5,08	3,03
c(Å)	9,33	9,74	4,12
$\beta(^{\circ})$	90,54	94,54	4,23

Fonte: A Autora

A Gibbsita apresenta uma estrutura lamelar em que cada lamela é composta por átomos de alumínio hexacoordenados, arranjados entre duas camadas de hidroxilas. Devido ao empacotamento dessa estrutura as lamelas se mantêm coesas através de ligações de hidrogênio (SAALFELD e WEDDE, 1974). Contudo é necessário verificar a possibilidade de uma significativa contribuição de interações de natureza mais fracas como as interações de van de Waals na estabilidade da estrutura. Desta forma, uma nova otimização foi realizada levando-se em conta essas interações e mantendo-se os valores já definidos anteriormente de energia de corte e amostragem de pontos K. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede estão sendo apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Influência das interações de Van der Waals na estrutura da Gibbsita.

Parâmetros	Sem VDW			Com VDW	
	Experimental*	Calculado	Erro(%)	Calculado	Erro(%)
a(Å)	8,65	8,39	2,99	8,34	3,58
b(Å)	5,08	4,92	3,03	4,89	3,74
c(Å)	9,74	9,33	4,12	9,27	4,82
$\beta(^{\circ})$	94,54	90,54	4,23	91,13	3,61

Fonte: A Autora.

Com a análise dos resultados apresentados na Tabela 2, os valores encontrados para os parâmetros de rede da estrutura onde no cálculo se leva em conta as interações de Van der Waals e daquele em que não leva em conta essas interações estão muito próximos, ambos com erros inferiores a 5%. Desta forma, podemos inferir que esse tipo de interação não influencia de forma significativa na descrição estrutural do composto analisado. Logo, os cálculos posteriores serão realizados sem levar em conta essas interações, de forma a reduzir o custo computacional.

3.2 Análise de densidade de cargas

Como se pode observar pela Figura 12, a estrutura da Gibbsita é lamelar. As análises realizadas na seção 3.1 mostraram que as interações de Van der Waals não influenciam significativamente na sua descrição estrutural. Desta forma, se faz necessário a verificação das interações que mantêm as lamelas da estrutura coesas. Assim, realizou-se a análise de densidade de cargas residuais na estrutura otimizada. Para tanto, obteve-se a densidade de carga da estrutura total e a densidade de carga de cada lamela individualmente. Com o cálculo expresso pela

equação 33 foi possível obter a variação de densidade de cargas entre as lamelas.

$$\Delta \rho(r) = \Delta \rho_{(total)}(r) - \Delta \rho_{lamela(1)}(r) - \Delta \rho_{lamela(2)}(r) \quad (33)$$

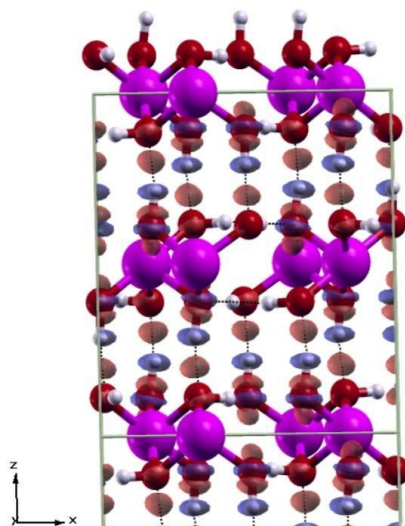


Figura 12 - Obtenção da densidade de carga residual. Fonte: A Autora.

Pela Figura 12, pode-se observar a densidade de carga residual, confirmando que a ocorrência de transferência de carga entre as lamelas que compõem a estrutura. A densidade de cargas flui da região em azul para a região em vermelho. Esse fluxo de cargas, nos indica que existe uma interação relativamente forte entre as lamelas do material, que são ocasionadas pela existência de ligações de hidrogênio.

3.3 Construção de superfícies

Com a aplicação das condições periódicas de contorno na célula unitária da Gibbsita, temos que sua estrutura cristalina é replicada em todas as três direções, contudo, para que se possa simular um processo de adsorção é necessário modelar uma superfície, ou seja, interromper a periodicidade do *bulk* do material em alguma das direções. Para que isso ocorra, inicialmente precisa-se obter uma supercélula. Neste trabalho foram investigadas duas supercélulas, obtidas a partir da célula unitária, a primeira com dimensões 2 x 3 x 1, que corresponde à replicação nas direções x, y e z respectivamente e a segunda com dimensões 1 x 2 x 1.

Após a obtenção das supercélulas foi dado início ao processo de modelagem

das superfícies através da inserção de uma camada de vácuo ao longo do eixo z, de forma que ao se replicar a estrutura não haja nenhuma interação com a superfície subsequente.

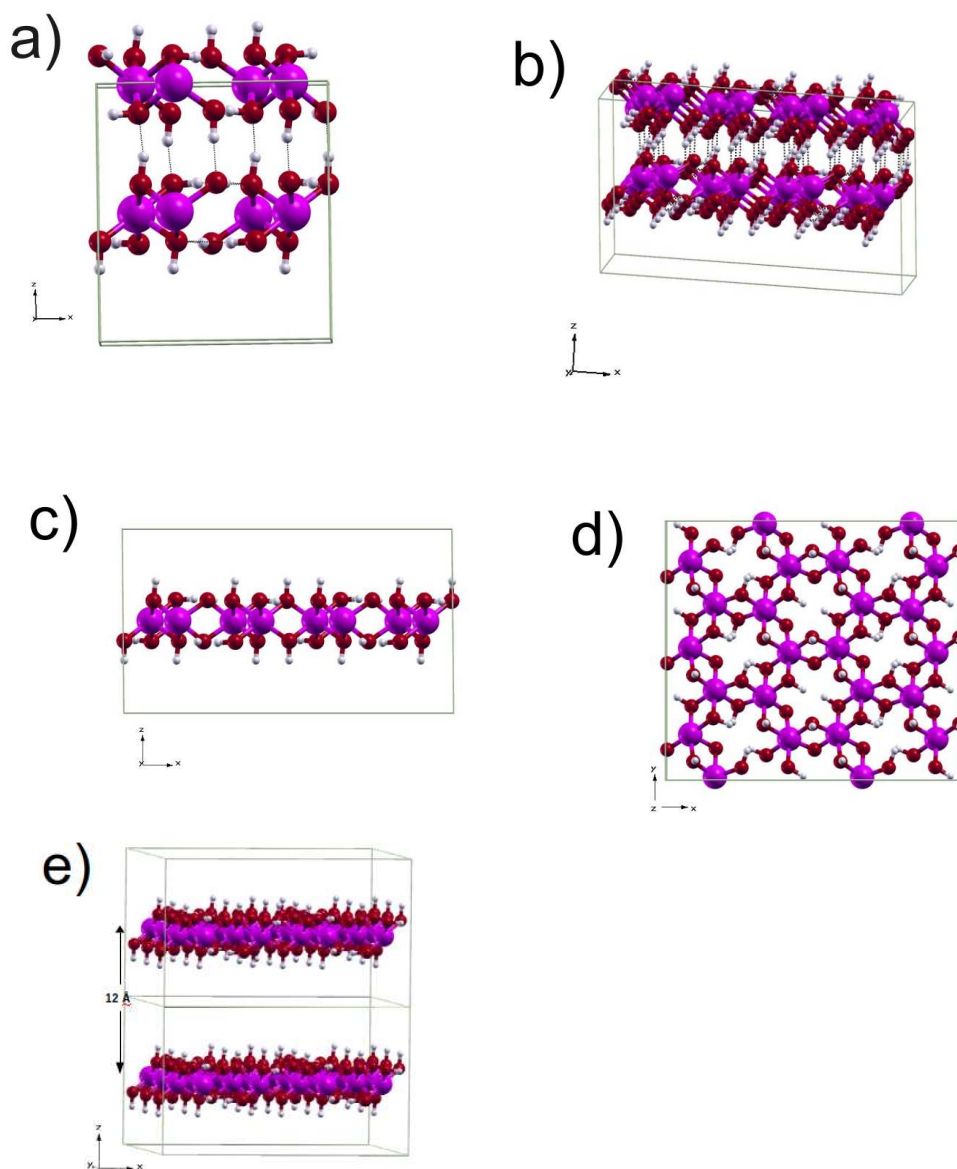


Figura 13 - Construção da superfície monolamellar. a) bulk com duas lamelas; b) supercélula 2x3x1 com duas lamelas; c) supercélula com 1 lamela vista pelo plano xz; d) supercélula com 1 lamela vista pelo plano xy; e) superfície construída com afastamento de aproximadamente 12 Å entre lamelas subsequentes. Fonte: A Autora.

Pela Figura 13, pode-se acompanhar o processo de modelagem da superfície monolamellar 2 x 3 x 1 partindo-se do *bulk* do material (Figura 13a) que é propagado através da duplicação da célula ao longo da direção x e triplicada ao longo da direção y (Figura 13b). Posteriormente retirou-se todos os átomos da lamela

superior, restando apenas a lamela inferior (Figuras 13c e 13d). Com a obtenção da supercélula, foi inserida a camada de vácuo (Figura 13e), concluindo a modelagem da superfície.

A escolha do tamanho da camada de vácuo a ser inserida na supercélula para a modelagem da superfície foi realizada através da análise da variação da energia total do sistema de acordo com o afastamento entre as superfícies adjacentes, como pode-se observar pela Figura 14. No gráfico, os valores de afastamento são expressos na medida do parâmetro de rede c .

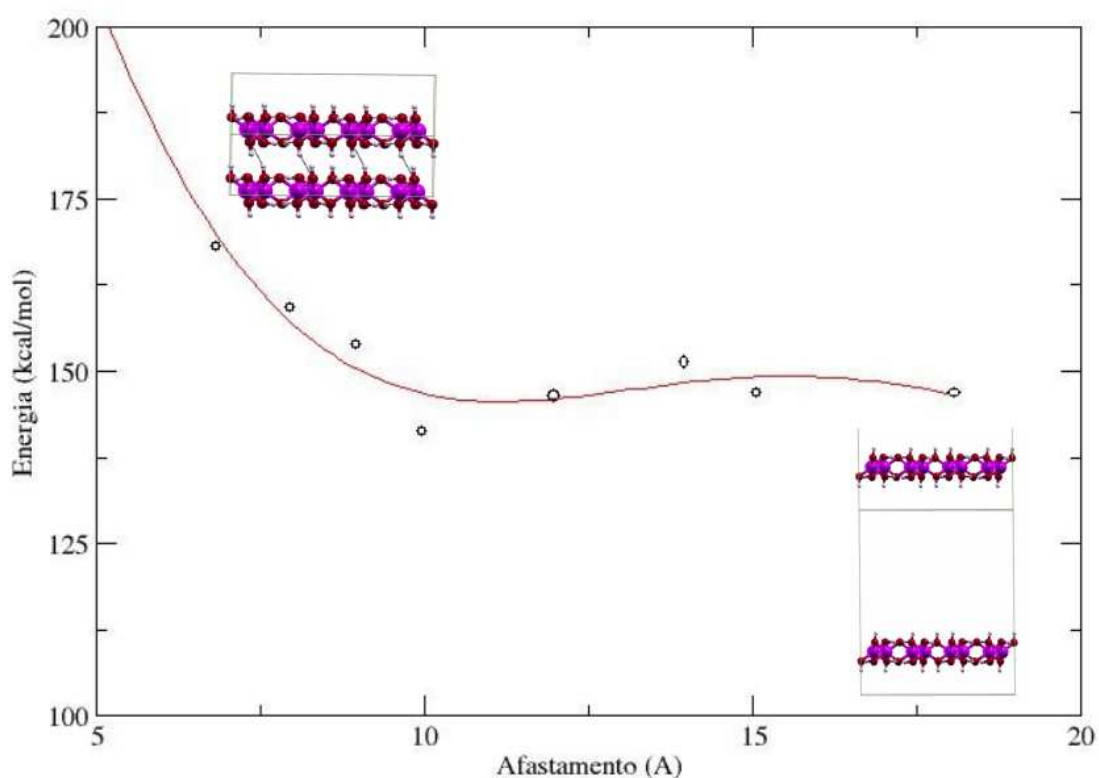


Figura 14 - Avaliação para a inserção da camada de vácuo. Fonte: A autora

O gráfico inicia com uma distância entre superfícies adjacentes da ordem da encontrada no *bulk* da Gibbsita. À medida que aumenta-se o valor de c observa-se um decréscimo de energia, que atinge seu mínimo em torno de uma distância de 10 Å, que representa o limite de interação entre as lamelas adjacentes. Para valores maiores que 10 Å observa-se uma certa estabilização na variação de energia. Assim, pode-se inferir que a partir de 10 Å não ocorre mais interações entre as duas lamelas, e tem-se então a formação da camada de vácuo, gerando uma superfície. É importante frisar que devido a utilização dos funcionais do tipo PBE, não é

possível computar as interações fracas, como as interações de van der Waals. Desta forma, com o aumento do afastamento os valores de energia convergem mais rapidamente.

Para a modelagem da segunda superfície, inicialmente foi gerada a supercélula $1 \times 2 \times 1$, sendo mantidas as duas lamelas com o intuito de se verificar a influência das interações de hidrogênio na estabilidade da superfície, como mostrado na Figura 15. A supercélula foi obtida através da propagação da célula unitária 2 vezes na direção y . A superfície bilamelar teve uma redução em sua área de propagação com o intuito de reduzir o número de átomos na simulação, mas com tamanho suficiente para que na etapa de adsorção não ocorresse interação lateral das moléculas adsorvidas. A inserção da camada de vácuo levou em conta os testes realizados para a modelagem da primeira superfície. Assim, a camada de vácuo para a supercélula bilamelar foi também de 12 Å (definido em termos do parâmetro de rede c .)

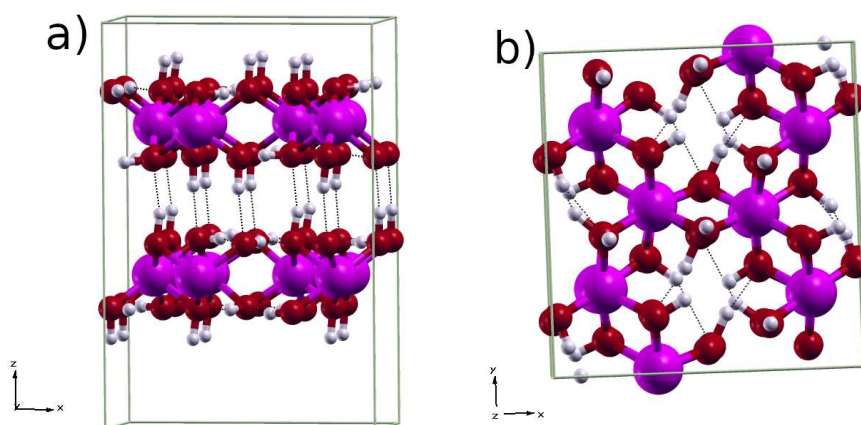


Figura 15 - Superfície Bilamelar. a) visão lateral no plano xz . b) visão superior no plano xy .
Fonte: A Autora.

Com a modelagem das superfícies realizou-se testes iniciais de adsorção. Os testes consistiram na obtenção de uma estrutura otimizada para a adsorção do fósforo com a formação de um complexo de coordenação na configuração monodentada binuclear (a descrição sobre os modos de coordenação estão sendo melhor apresentadas na seção 3.5). Como resultado dos testes, a superfície bilamelar mostrou-se mais apropriada para os estudos de adsorção, uma vez que o cálculo de otimização para a superfície monolamelar não convergiu. Este fato pode estar associado à estabilidade conferida pelas ligações de hidrogênio existentes na

estrutura bilamelar, que se assemelha a configuração encontrada no bulk do material original, como pode-se observar na Figura 15.

3.4 Mapeamento dos sítios de adsorção

Com a escolha da superfície a ser utilizada no processo de adsorção, foi realizada uma análise de densidade de estados (DOS), com o intuito de se verificar a existência de diferenças nos sítios de adsorção da superfície. Na Figura 16a é apresentada uma visão superior da superfície em que são demarcados dois principais grupos de hidroxilas, que podem ser deslocados no processo de adsorção. Esses grupos foram definidos de acordo com a posição do hidrogênio ligado ao oxigênio.

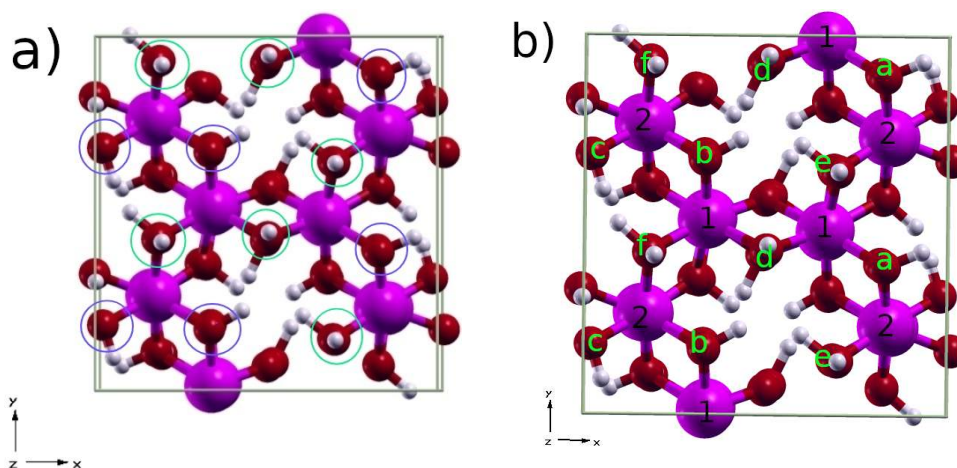


Figura 16 - Visão superior da superfície bilamelar. a) São demarcados dois grupos considerados como sítios de adsorção para a superfície, eles estão destacados em círculos em verde e azul. b) São rotulados 6 grupos hidroxila distintos e 2 sítios metálicos distintos
Fonte: A Autora.

Nos sólidos as bandas de energia são originadas devido ao agrupamento periódico dos átomos. Devido à proximidade dos átomos, os níveis atômicos se desdobram em N níveis atômicos distintos e próximos, de forma que podemos chamá-los de bandas de energia. A obtenção do gráfico DOS nos permite observar os níveis de ocupação das bandas de energia.

Entre as bandas de energia, existem as bandas proibidas, também chamadas de *gaps* de energia, que são os valores de energia não permitidos. As bandas mais próximas ao nível de Fermi (E_F) são chamadas de banda de valência e banda de condução, que em um comparativo com sistemas moleculares se

assemelham aos orbitais HOMO e LUMO respectivamente. A banda de condução é aquela que possui os estados eletrônicos com mais baixa energia, já a banda de valência é aquela que possui os estados eletrônicos com mais alta energia. Com relação às suas localizações, a banda de condução se localiza abaixo do nível de Fermi e a banda de valência acima. Dependendo do valor do *gap* de energia, e do preenchimento das bandas, os materiais podem ser classificados como isolante, condutor ou semicondutor. Um semicondutor, tal como a Gibbsita, está entre os limites de um isolante que tem a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução vazia, existindo entre elas um alto *gap* de energia, e de um condutor que tem suas bandas de valência e condução sobrepostas.

Na Figura 17, é apresentado o gráfico DOS para a superfície da Gibbsita, onde temos a projeção da densidade total da superfície que está representada pela linha preta e da densidade parcial para os dois grupos hidroxilas que foram definidos anteriormente, que são representados nas linhas verde e azul. Para a projeção das hidroxilas foram utilizados os grupos OH encontrados na superfície do plano xy. Com as hidroxilas selecionadas foi realizada a soma das densidades dos orbitais 1s do átomo de hidrogênio com as densidades dos orbitais 2s e 2p do oxigênio.

Pela análise do gráfico, pode-se observar um *gap* de energia para a estrutura de 3 eV. Este valor é muito menor que o valor experimental de aproximadamente 8 eV (PRANGE, 2018). No entanto, essa variação já era esperada, uma vez que os cálculos DFT geralmente subestimam este valor. A projeção da densidade das hidroxilas equatoriais revela um maior nível de ocupação da banda de valência próximo ao nível de Fermi em relação às hidroxilas axiais. Para ambos os grupos observou-se um baixo nível de ocupação da banda de condução.

Com este resultado, mostrou-se necessário uma melhor avaliação dos grupos hidroxilas superficiais. Segundo Ferreira, (2013) pode-se observar na gibbsita a existência de 6 grupos hidroxilas distintos que coordenam dois sítios Al^{3+} . Na Figura 16b, observa-se os distintos grupos hidroxilas e os dois sítios metálicos. Os sítios metálicos são rotulados como Al1 e Al2, já os grupos hidroxilas são rotulados de como “a”, “b”, “c”, “d”, “e”, e “f”. Os grupos “b”, “e”, “a”, e “f” estão ligados em ambos os sítios metálicos, já os grupos “c” e “d” se encontram ligados a apenas um sítio metálico, respectivamente, sítio Al2 e Al1.

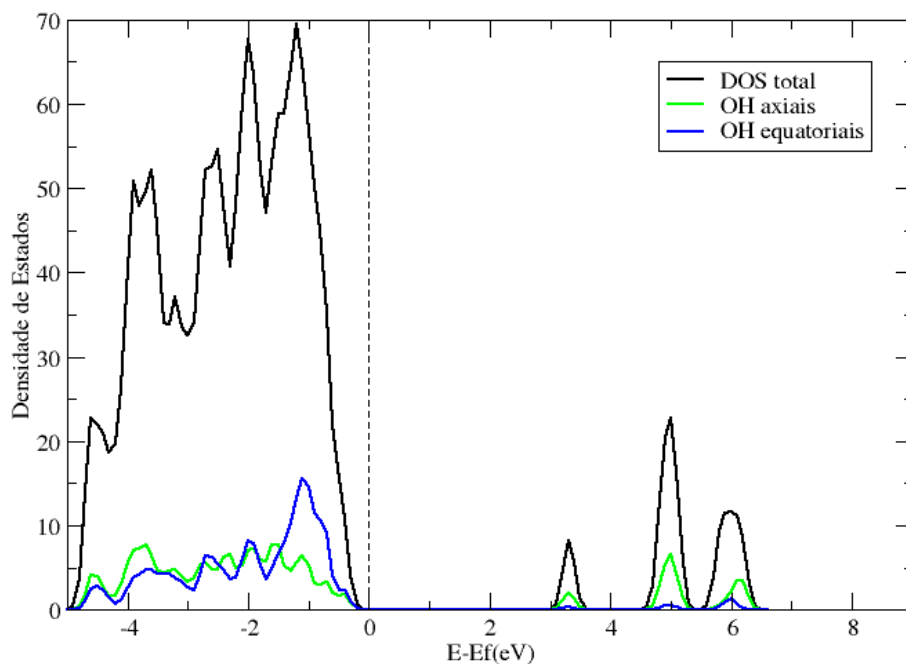


Figura 17. Densidade de Estados (DOS) para grupos hidroxilas superficiais da estrutura. Em preto temos a projeção da densidade de estados total, em azul a projeção da hidroxilas em que os hidrogênios estão na posição equatorial e em verde as hidroxilas em que os hidrogênios estão em posição axial. Fonte: A Autora.

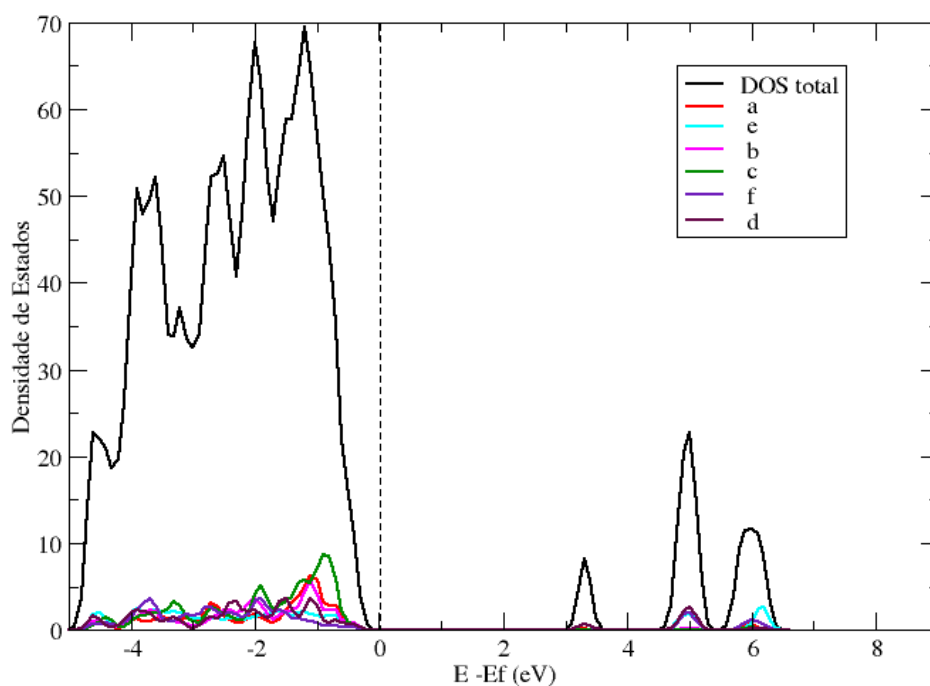
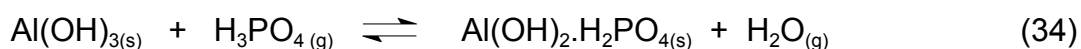


Figura 18. Densidade de Estados (DOS) para grupos hidroxilas superficiais da estrutura. Em preto temos a projeção da densidade de estados total. Foram projetados a densidade de 6 grupos hidroxilas rotulados como “a”, “b”, “c”, “d”, “e”, e “f” indicados pelas linhas nas cores vermelho, rosa, verde, roxo, azul claro e azul marinho, respectivamente. Fonte: A Autora.

Os resultados apresentados na Figura 18 indicam que o grupo hidroxila rotulado como “c”, ligado somente ao sítio Al2, apresenta um maior nível de ocupação da banda valência em relação aos outros grupos hidroxilas. Desta forma, podemos inferir que mesmo com a diferença de ocupação da hidroxila rotulada como “c”, não há uma diferença significativa no caráter básico em relação às demais hidroxilas. Logo, as análises de adsorção serão realizadas com a adsorção do fósforo em uma posição de mais fácil compreensão visual, de forma a contribuir para análises posteriores.

3.5 Adsorção na superfície

A superfície modelada foi utilizada para a investigação da adsorção do fósforo em diferentes modos de coordenação. Esses modos são descritos pela forma com que o fósforo se liga aos sítios metálicos (alumínio) e o número de sítios metálicos envolvidos nas ligações. Se denomina modo monodentado quando o fósforo se liga ao sítio metálico através de apenas uma ligação e modo bidentado quando se liga através de duas ligações. Essas ligações podem ocorrer em apenas um sítio metálico (mononuclear) ou entre dois sítios metálicos (binuclear). Assim, podemos investigar 4 modos de adsorção, são eles: monodentado mononuclear (mm), monodentado binuclear (mb), bidentado mononuclear (bm) e bidentado binuclear (bb). Neste trabalho, o processo de adsorção foi tratado como um mecanismo ácido-base com troca de ligantes, desse modo, temos a adsorção do grupo fosfato e a liberação de moléculas de água, como representado pela equação 34.



Na Figura 19 são apresentadas de forma simplificada as estruturas otimizadas para as adsorções. As estruturas completas otimizadas podem ser visualizadas no Apêndice A. Já no Apêndice D é possível visualizar as estruturas antes da otimização.

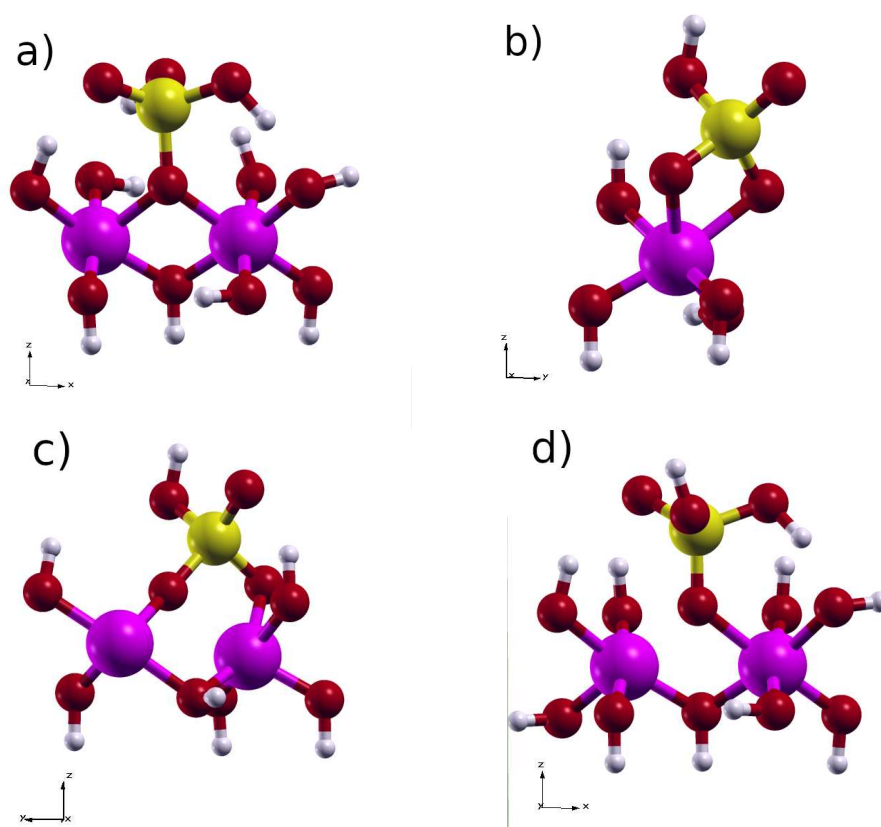


Figura 19. Estruturas simplificadas do processo de adsorção: a) modo monodentado binuclear (mb) b) modo bidentado mononuclear (bm) c) modo bidentado binuclear (bb) d) monodentado mononuclear. Os átomos de oxigênio são apresentados em vermelho, o de hidrogênio em branco, o de alumínio em roxo e o fósforo em amarelo. Fonte: A Autora.

Dentre os modos de adsorção avaliados, os modos de coordenação monodentados, mb (Figura 19a) e mm (Figura 19d) apresentaram uma maior indicação de número de ligações de hidrogênio com a superfície, tomando como referência a análise geométrica. Para o complexo mb foram observadas ligações entre o oxigênio duplamente coordenado do fósforo com a superfície com tamanhos de 1,8484 Å e 1,8703 Å, e ligações entre as hidroxilas do fósforo e a superfície com tamanhos de 1,6027 Å e 1,6932 Å. No complexo mm, as ligações de hidrogênio foram formadas entre as hidroxilas do fósforo e a superfície com tamanhos de 1,5999 Å, 1,8147 Å e 2,1663 Å. O oxigênio duplamente coordenado do fósforo não participou de nenhuma das ligações de hidrogênio neste caso. As energias de adsorção para os diferentes modos analisados foram calculadas através da diferença de energia entre os produtos (complexo de adsorção e molécula de

água liberada) e reagentes (superfície livre e ácido fosfórico), como mostrado na expressão da equação 35. Para as energias da H₂O e H₃PO₄, as moléculas foram simuladas dentro de uma caixa com as mesmas dimensões da célula unitária que contém a superfície modelada.

$$\Delta E = [E_{(\text{superfície-H}_2\text{PO}_4)} + E_{(\text{H}_2\text{O})}] - [E_{(\text{Superfície})} + E_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}] \quad (35)$$

Na Tabela 3 são apresentados os valores de energia de adsorção para os 4 modos avaliados. Para os complexos monodentados os valores de energia indicaram que a sua formação é energeticamente favorável.

Tabela 3. Variação de energia de adsorção calculadas.

Modo de adsorção	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
mm	-14,969
mb	-21,897
bm	9,027
bb	13,137

Fonte: A autora

Os modos bidentados apresentaram valores de energia positivos, indicando que se torna muito improvável sua formação. Nos dois complexos obtidos para o modo de coordenação bidentado, bb e bm, observou-se uma menor indicação de formação de ligações de hidrogênio com a superfície, sendo as ligações indicadas formadas entre o oxigênio duplamente coordenado do fósforo e a superfície, com tamanhos respectivamente de 1,8452 Å e 1,6833 Å. Em ambos os complexos foi observado o rompimento de ligações em ponte entre os oxigênios que ligam o fósforo ao núcleo metálico decorrente da alta tensão existente nos grupos ligantes para a formação da configuração bidentada. Na Tabela 4 são apresentados os valores medidos das distâncias interatômicas para P-Al, P-O e Al-O envolvidos no processo adsorptivo. No Apêndice G os valores medidos são indicados na estrutura

simplificada para os complexos de ligação.

Para o ácido fosfórico, foi obtida a distância P-O, sendo o oxigênio aquele ligado aos grupos hidroxila, de 1,61 Å. Para as estruturas de adsorção, a distância P-O foi medida entre o átomo de fósforo e o oxigênio que o liga ao alumínio da superfície. Para todos os complexos essa distância foi menor que a do ácido fosfórico, possivelmente resultado da aproximação gerada pelas ligações de hidrogênio com a superfície. Saalfeld e Wedde, (1973) estimaram as distâncias Al-O variando entre 1,83 a 1,95 Å. Para os complexos, houve um pequeno aumento nas distâncias que variaram entre 1,98 a 2,06 Å. Para as medidas P-Al, pode-se observar que os complexos monodentados possuem uma maior distância em relação aos complexos bidentados. Li *et al.*, (2013) encontraram para a ligação P-Al para o modo monodentado a distância de 3,26 Å e para o modo bidentado 3,10 Å e 3,14 Å.

Tabela 4. Distâncias interatômicas (Å) obtidas das estruturas otimizadas.

modos de adsorção	P-Al	P-O	Al-O
mm	3,23 ; 3,28	1,57	2,02; 2,10
mb	3,20; 3,26	1,59	1,98; 2,03
bm	2,64	1,59; 1,58	2,05 ; 2,03
bb	2,60; 3,58	1,57; 1,58	2,06; 2,03

Fonte: A autora

De forma geral, pode-se observar que as distâncias de ligações medidas nas estruturas otimizadas estão dentro da margem de erro quando comparados com os valores medidos experimentalmente. Assim, podemos concluir que os valores medidos estão em boa concordância com os valores encontrados na literatura.

Outros autores apresentam resultados experimentais, utilizando várias técnicas para tentar elucidar a forma como o fosfato se liga à superfície da gibbsita. Desde técnicas macroscópicas como isotermas de adsorção (HINGSTON *et al.* 1974; MULJADI *et al.* 1966) até técnicas mais sensíveis, tais como espectroscopia de infravermelho de reflexão total atenuada ATR-IR (LEFÉVRE, 2004) e

espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido (RMN) (LI, *et al.*, 2013; EMERICK *et al.* 2007). Estes estudos indicaram a formação de complexos monodentados e bidentados. Contudo, em seu trabalho sobre a formação de cargas na superfície da gibbsita Hiemstra *et al.* 1999 observou que as interações na gibbsita ocorrem preferencialmente nos grupos hidroxilas das superfícies (100) e (010), sendo a superfície (001) de pouca reatividade.

Dessa forma, podemos inferir que o rompimento das ligações em ponte na formação da configuração bidentada afeta a estabilidade da superfície modelada, como indicado nos valores positivos de energia para os complexos bidentados e na diferença de energia entre os complexos monodentados. Para os complexos monodentados, observa-se que para complexo mb não ocorre quebra de ligação em ponte entre o oxigênio e os núcleos metálicos, no entanto para o complexo mm ocorre a quebra de uma ligação em ponte na superfície. Além disso, os complexos monodentados conseguem manter a geometria tetraédrica do fosfato, favorecendo a interação do fósforo com a superfície por meio de ligações de hidrogênio, o que confere um maior grau de estabilidade ao complexo formado.

3.6 A influência da água no processo adsorptivo

Entre as técnicas que são utilizadas para aumentar a disponibilidade de nutrientes às plantas, tem-se a utilização da fertirrigação, que consiste na aplicação dos nutrientes por meio da água utilizada para irrigação localizada. O uso desta técnica para aplicação de fósforo se mostrou muito útil, uma vez que a água possibilita a saturação dos sítios em que ocorreria a fixação do nutriente próximo a região de aplicação e também o fato de que a fertirrigação permite uma maior mobilidade lateral e diagonal do nutriente no solo, não sendo restrito somente a área aplicada, como ocorre na fertilização a seco (COSTA *et al.* 2006).

Assim torna-se interessante o estudo comparativo da adsorção de fósforo em um condição anidra e para um ambiente hidratado avaliando a formação de complexos de esfera interna e externa. Para evitar um gasto computacional muito elevado, a avaliação de formação de complexos de esfera interna e externa foi realizada somente com algumas moléculas de água, adicionadas da melhor forma possível, permitindo o máximo de interação entre as espécies e a superfície.

Na Figura 20 são apresentadas as estruturas otimizadas. Para a análise em ambiente anidro, a molécula de H_3PO_4 foi posicionada de forma a maximizar a interação dos grupos hidroxilas com a superfície, levando em conta as limitações geradas pela sua geometria tetraédrica. Pode-se observar pela Figura 20a a indicação de formação de ligações de hidrogênio com a superfície (1,408, 2,128 e 2,089 Å). O valor final de energia para essa adsorção foi de -14,947 Kcal/mol.

Na Figura 20b observa-se a estrutura obtida para a adsorção por meio de um complexo de esfera interna. Para essa adsorção é indicado um menor número de ligações de hidrogênio com a superfície (1,484 e 2,011 Å), já que diferentemente do ambiente anidro, uma das hidroxilas foi deslocada para interações com moléculas de água mais próximas. Também ocorreram ligações de hidrogênio dos grupos funcionais do fósforo com moléculas de água (1,6979, 1,5402 e 1,6775 Å). A energia para essa adsorção foi de -67,615 Kcal/mol.

A estrutura otimizada para a formação de complexo de esfera externa é apresentada na Figura 20c. Neste caso, para acomodar todos os átomos e não haver interação com a superfície subjacente foi necessário o aumento da camada de vácuo em 6 Å. Não ocorreu nenhuma interação direta entre o H_3PO_4 e a superfície, devido a presença das moléculas de água entre a superfície e a molécula de H_3PO_4 . Observa-se a indicação de formação de ligações de hidrogênio entre o H_3PO_4 e moléculas de água (1,9315, 1,7311, 1,5798, 1,7993 e 1,4318 Å), resultando em uma estrutura com energia de adsorção com valor de -92,519 Kcal/mol. As estruturas completas para as estruturas otimizadas se encontram no Apêndice B

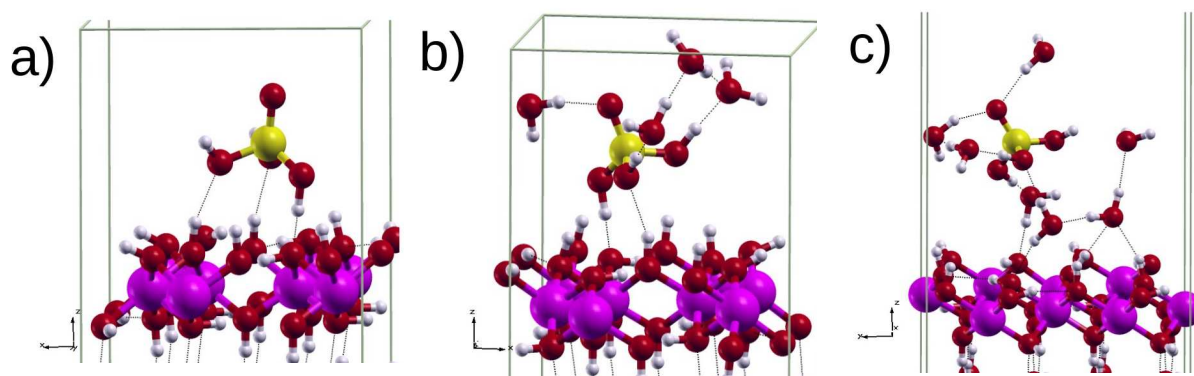


Figura 20. Imagem em corte das estruturas otimizadas da análise da influência da água no processo adsorptivo. a) superfície anidra; b) complexo de esfera interna; c) complexo de esfera externa. Fonte: A autora

Tabela 5. Variação de energia para as interações investigadas.

Tipo de Interação	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
superfície anidra	-14,947
Complexo de esfera interna	-67,615
complexo de esfera externa	-92,519

Fonte: A autora

Na tabela 5, foram reunidos os valores de energia para as três estruturas analisadas e observa-se que a formação do complexo de esfera externa é energeticamente favorável, possivelmente devido a estabilização adicional gerada pelas interações com as moléculas de água no entorno da molécula e na superfície.

Este resultado está de acordo com o que foi observado por Emmerick et al. 2007, em seu estudo sobre a sorção de fosfato em gibbsita através de RMN de estado sólido, em que foi detectado a formação de complexos de esfera interna e externa. Os complexos de esfera externa se mostraram mais fracamente ligados à superfície, de modo que seu processo dessortivo foi quase instantâneo em valores de pH alto.

Também foi observado por Dominghetti et al. (2014) em experimentos realizados com fertirrigação de cafeeiros com aplicações únicas de fertilizantes e aplicações com doses crescentes, o aumento do teor foliar de fósforo com o aumento da lâmina de irrigação, indicando assim que um ambiente hidratado garante uma maior mobilidade para o nutriente e conseqüentemente uma maior absorção pelas plantas.

Contudo, esta conclusão é uma indicação qualitativa, nos testes realizados não é possível comparar os valores de energia obtidos de maneira quantitativa. Para uma análise mais completa é necessário uma normalização das condições de modelagem (mesmo número de moléculas de água, interação da superfície com a água sem a presença de fósforo, etc.). Estas análises serão consideradas em

trabalhos futuros.

3.7 Análise da interação de sulfato, silicato e nitrato com a superfície

Segundo Sparks (1995), a adsorção é um dos processos mais importantes que ocorrem no solo, pois dela se regula a quantidade de nutrientes, bem como a presença de produtos químicos orgânicos, metais e pesticidas que podem ser retidos em sua superfície, influenciando diretamente no transporte de nutrientes e contaminantes em solos.

O fosfato, um dos principais nutrientes das plantas, compete com alguns ânions como nitrato, sulfato e silicato por sítios adsorptivos de componentes minerais presentes no solo, de forma que comparativamente a estes ânions, tem-se a seguinte ordem crescente para a adsorção: nitrato < sulfato <<< silicato < fosfato. No caso do silicato, observou-se que a sua prévia aplicação em culturas agrícolas, aumentava a disponibilidade do fosfato, de forma que se pode concluir que ocorre um equilíbrio no deslocamento entre esses dois íons. (POZZA *et al.*, 2007).

Como já discutido por diversos autores (HINGTSON *et al.* 1975; HSU 1989; SPARKS, 2003) estes íons apresentam diferenças na forma de adsorção. Para o íon nitrato, ocorre o que se define como adsorção não específica, onde o íon interage apenas com superfícies carregadas e a interação é relativamente fraca. O sulfato interage por meio de uma adsorção específica com ânions de ácidos completamente dissociados, já o fosfato e o silicato interagem por meio de adsorção específica de ânions de ácidos não completamente dissociados, ocorrendo troca de ligantes.

Desta forma, buscou-se explorar a análise da interação destes ânions em relação ao fósforo na superfície criada. Todas as espécies foram analisadas baseando-se em uma adsorção por um mecanismo ácido-base com troca de ligantes. Na Figura 21 é apresentada a ampliação da estrutura otimizada da interação do nitrato com a superfície, na Figura 22 temos as estruturas obtidas para o sulfato e na Figura 23 para o silício. A superfície utilizada para as adsorções foi a bilamelar 1 x 2 x 1 com camada de vácuo de 10 Å. As figuras completas otimizadas podem ser vistas no Apêndice C. No Apêndice E, é possível observar as estruturas completas antes da otimização.

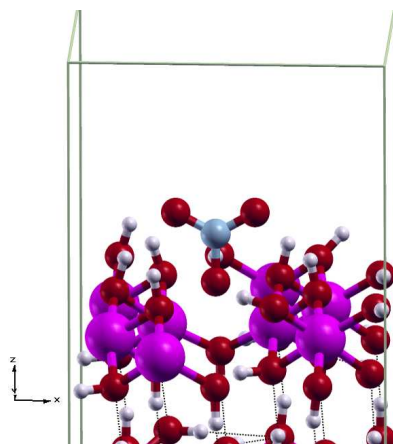


Figura 21 - Imagem em corte da estrutura otimizada da adsorção do nitrato na superfície modelada. Os átomos de oxigênio são apresentados em vermelho, o de hidrogênio em branco, o de alumínio em roxo e o de nitrogênio em cinza. Fonte: A autora.

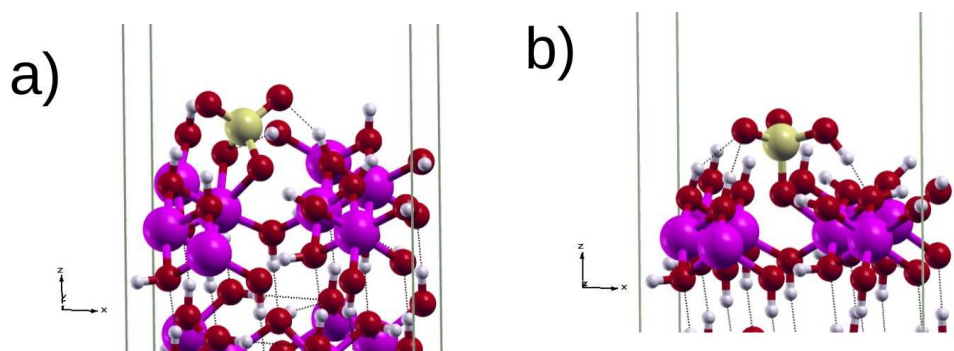


Figura 22 - Imagem ampliada da estrutura otimizada da adsorção do sulfato na superfície modelada. a) modo bidentado mononuclear (bm) b) modo monodentado mononuclear (mm). Os átomos de oxigênio são apresentados em vermelho, o de hidrogênio em branco, o de alumínio em roxo e o de enxofre em amarelo. Fonte: A autora

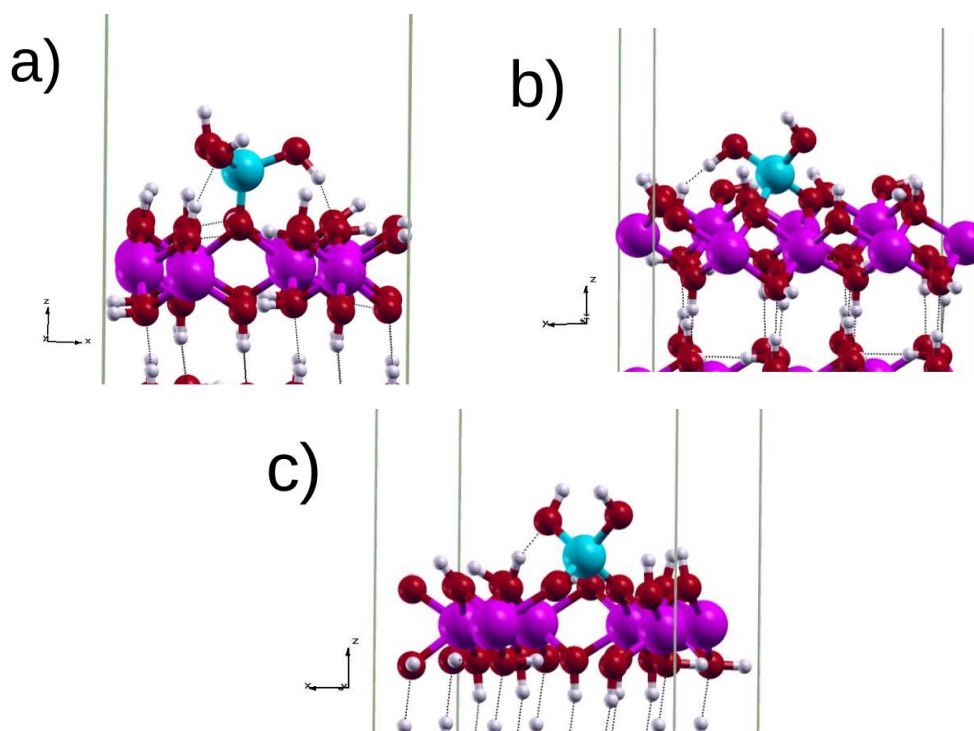


Figura 23 - Imagem em corte das estruturas otimizadas da adsorção do silicato na superfície modelada. a) modo monodentado binuclear (mb) b) modo bidentado mononuclear (bm) c) modo bidentado binuclear (bb). Os átomos de oxigênio são apresentados em vermelho, o de hidrogênio em branco, o de alumínio em roxo e o de silício em azul. Fonte: A autora.

Na Figura 21 observa-se a estrutura para a adsorção do nitrato, em que houve o rompimento de ambas as ligações em ponte dos oxigênios com os sítios metálicos e o nitrato não permaneceu ligado à superfície. Não houve indicação de nenhuma ligação de hidrogênio entre o nitrato e a superfície. A energia para o processo foi de $-1,081$ Kcal/mol, o que indica que o processo é favorável. Com esse resultado, nota-se que há características na adsorção do nitrato pelo mecanismo proposto neste trabalho que merecem ser melhor exploradas, entretanto, como esta espécie não é o foco deste trabalho não será aprofundado seu estudo, mas se reconhece a necessidade de mais estudos.

Para a adsorção do sulfato obteve-se duas estruturas, um complexo bidentado mononuclear (bm) e um complexo monodentado mononuclear (mm). O

complexo bm é mostrado na Figura 22a, em que foi indicado a formação de ligação de hidrogênio com a superfície (1,6714 Å). Também pode-se observar que houve o rompimento de duas pontes de hidrogênio na estrutura. O segundo complexo obtido foi o mm, Figura 22b, em que observa-se a indicação de formação de um maior número de ligações de hidrogênio (1,4345; 1,9944 e 2,0902 Å) comparativamente ao modo bm.

Para o silício obteve-se três complexos. Todas as estruturas indicaram a formação de ligações de hidrogênio, sendo em maior número para o complexo mb (1,9192; 1,6731 Å) mostrado na Figura 23a. Os complexos bm (Figura 23b) e bb (Figura 23c) devido a limitações geométricas encontradas nos modos bidentados indicaram um menor número, respectivamente 1,9819 Å e 1,6692 Å.

Tabela 6. Variação de energia para os modos de adsorção para nitrato, sulfato e silicato.

Espécie	modos de adsorção	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
nitrato	mb	-1,081
	bm	7,772
sulfato	mm	-14,094
	bm	14,451
silicato	mb	-5,289
	bb	14,455

Fonte: A autora

Os valores de energia para as adsorções são apresentados na Tabela 6. Assim como nas adsorções para o fosfato, os complexos bidentados se mostraram improváveis de formação, como observados pelos valores positivos de energia. O complexo para o nitrato e os complexos monodentados para o silicato e sulfato se mostraram energeticamente favoráveis, contudo apresentaram valores de energia inferiores àqueles obtidos para os complexos monodentados do fosfato, de forma que podemos inferir que em uma reação competitiva a adsorção do fósforo se mostra preferencial, como previsto experimentalmente.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a execução deste trabalho, conclui-se que uma superfície bilamelar de hidróxidos de alumínio é eficiente para a simulação adequada da superfície da gibbsita. A estrutura otimizada para a gibbsita apresentou valores de parâmetros de rede com variação menor do que 5% em relação aos valores experimentais. Foi possível confirmar a coesão das lamelas do material por ligações de hidrogênio através da análise de densidade de cargas.

Na investigação da adsorção do fósforo na superfície modelada, foram avaliados 4 modos de adsorção, sendo eles monodentado mononuclear (mm), monodentado binuclear(mb), bidentado mononuclear(bm), bidentado binuclear(bb). Apenas os complexos formados através do modo de coordenação monodentado se mostraram energeticamente favoráveis.

A análise da influência da água no processo adsorptivo foi realizada através da comparação da interação do ácido fosfórico com a superfície modelada em três situações: i - ambiente anidro, ii - presença de moléculas de água com a formação de complexo de esfera interna e iii - presença de água com a formação de um complexo de esfera externa. Os cálculos indicaram que a estrutura obtida para o complexo de esfera externa se mostra mais energeticamente favorável, estando em acordo com resultados experimentais.

Foi realizada a análise comparativa da adsorção na superfície dos íons sulfato, nitrato e silicato, que naturalmente competem pelos sítios adsorptivos com o fósforo. A adsorção se mostrou favorável para o nitrato e para os modos de coordenação monodentados do sulfato e silicato. Ainda assim, a adsorção do fósforo se mostrou favorável em detrimento da adsorção das espécies investigadas, como relatado experimentalmente.

De forma geral, embora os resultados encontrados não façam previsões acerca dos objetos de estudos, têm-se o mérito de contribuir para interpretação de dados experimentais, que muitas das vezes não é acessível através do uso de técnicas experimentais. Deste modo, a simulação computacional se coloca a serviço do desenvolvimento/aprimoramento das agrociências.

PERSPECTIVAS FUTURAS

No desenvolvimento deste trabalho, buscamos entender o comportamento adsorptivo do fósforo, um nutriente essencial para o desenvolvimento de plantas, com uma superfície bilamellar modelada a partir da gibbsita, um mineral encontrado em grande parte do território brasileiro. Contudo, resultados experimentais mostram que os sítios preferenciais de adsorção se encontram nas superfícies (100) e (010) (FRENZEL, 2005). Desta forma, se mostra interessante como uma perspectiva futura a continuação do estudo com a criação de novas superfícies.

Outro linha interessante que é prospectada por este trabalho está relacionada com a criação de estruturas intercaladas como mostrada na Figura 24, em que o fósforo seria intercalado entre as lamelas da superfície criada, de forma a avaliar sua liberação por meio de troca iônica.

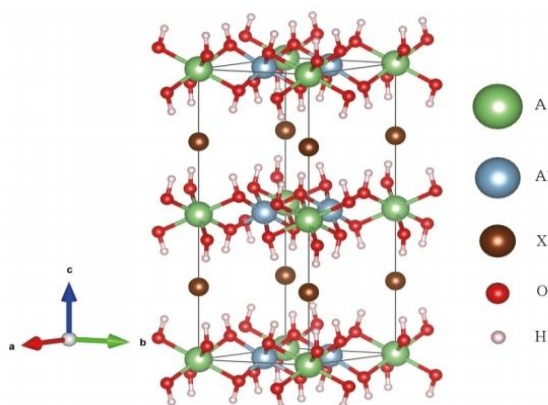


Figura 24. Esquema de estrutura cristalina intercalada. Fonte: KIM *et al*, 2018

Ao fim das pesquisas espera-se conseguir propor um mecanismo que descreva a dinâmica de adsorção/dessorção do fósforo nas superfícies, uma vez que, mesmo com a extensa gama de estudos sobre a interação do fósforo com minerais presentes no solo, ainda se faz necessário pesquisas para o esclarecimento da dinâmica deste nutriente nos solos mais complexos, sobre o destino a longo prazo e transporte em ambientes hidratados, etc. A obtenção destes dados pode contribuir de maneira impactante nas tecnologias de gestão de nutrientes contribuindo para a qualidade ambiental e aumento na produção agrícola

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, E. S.; VIANA, I. C.; MORENO, R. B.; TORRES, E. A. F. S. Alimentação mundial. Uma reflexão sobre a história. **Sociedade e Saúde**. vol. 10, n. 2, p. 3-14, 2001.
- ALTUNDOGAN H. S.; TUMEN F. Removal of phosphate from aqueous solutions by using bauxite.: Effect of pH on the adsorption of various phosphates. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**. p. 77-85, 2001.
- ANDRADE, F. V. **Ácidos orgânicos e adsorção de fosfato de latossolos**. 2001. Dissertação/Tese (Mestrado/Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.
- ARAÚJO, A. P. B.; FERNANDES, A. L. T. O passivo ambiental do fosfogesso gerado nas indústrias de fertilizantes fosfatados e as possibilidades de aproveitamento. **Enciclopédia biosfera – centro científico conhecer**. Goiânia, v.9, n.16, p. 2952-2965, 2013.
- ARAÚJO, E. A.; KER, J. C.; NEVES, J. C. L.; LANI, J. L. Qualidade do solo: conceitos, indicadores e avaliação. **Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**. v.5, n.1, p.187-206, 2012.
- ASHCROFT, N.W; MERMIN, N. D.; **Solid State Physics**, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.
- BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A.C. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. n.7, p. 221-226, 1983.
- BAIGORRI, R.; URRUTIA, O.; ERRO, J.; MANDADO, M.; PÉREZ-JUSTE, I.; GARCIA-MINA, J. M. Structural characterization of anion-calcium-humate complexes in phosphate-based fertilizers. **Chemsuschem**. v.6, p. 1245-1251, 2013.
- BALAN, E.; LAZZERI, M.; MORIN, G.; MAURI, F.; First principles study of the OH-stretching modes of gibbsite. **American Mineralogist**. v. 91, p.115-119, 2006.
- BARRETO, L. V.; BARROS, F. M.; BONOMO, P.; ROCHA, F. A.; AMORIM, J. S. Eutrofização em rios brasileiros. **Enciclopédia biosfera, centro científico conhecer**. Goiânia-GO, v.9, n.16, p. 2165-2179, 2013.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- BERNARDINO, K. Tutorial GROMACS: água. **Blog Kalilbn: aplicando ferramentas computacionais para entender química**. 2012. Disponível em: <https://kalilbn.wordpress.com/dinamica-molecular-conceitos-fundamentais/tutorial-gromacs-agua-pagina-1/> Acesso em: 14 de fev. de 2021.

BLOCHL, P. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994.

BRUM, J. A. Estruturas Cristalinas. 2014. [Slides de apoio à disciplina de Física do Estado sólido, lecionada na UNICAMP]. Disponível em: https://sites.ifi.unicamp.br/brum/files/2014/01/F888_JAB_1s2010_P2_cap2.pdf
Acesso em: 04 de fev. 2021.

CARNEIRO, H. S. Comida e sociedade: significados sociais na história da alimentação. **História: Questões e Debates**. Curitiba-PR, n. 42, p.71-80, 2005.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letter**, v. 45, p. 566–569, 1980.

CHOQUE, R.; NOGALES, J. Estudio de propiedades moleculares del glifosato usando métodos químico-cuánticos computacionales. **Revista con-ciência**. n. 1, v.7, p.41-56, 2019.

COSTA, J. P. V.; BARROS, N. F.; ALBUQUERQUE, A. B.; MOURA FILHO, G. SANTOS, J. R. Fluxo difusivo de fósforo em função de doses e da umidade do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, p. 828-835, 2006.

COSTA, D. G. **Estudo teórico de hidróxidos lamelares com potencial aplicação tecnológica e ambiental**. 2011. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2011.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; DO AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S.; Pesticidas: Mecanismos de ação, degradação e toxidez. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**. v. 15, p.65-72, 2005.

COUTO, W. R. M. **Nanoestruturas de CdS: Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Oxidação**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012.

CRUZ, J. L. SOUZA FILHO, L.F.S. PELACANI, C.R. Influência da adubação fosfatada sobre o crescimento do camapu (*Physalis angulata* L.). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**. Campinas-SP, v.17, n.3, p.360-366, 2015.

DOMINGHETTI, A. W.; SCALCO, M. S.; GUIMARÃES, R. J.; SILVA, D. R.G.; CARVALHO, J. P. S. PEREIRA, V. A. Doses de fósforo e irrigação na nutrição foliar do cafeeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 18, n.12, p. 1235–1240, 2014.

EMMERICK, T. J. V.; SANDSTROM, D. E.; ANTZUTKIN, O. N.; ANGOVE, M. J.; JOHNSON, B. B. ³¹P Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of the Sorption of Phosphate onto Gibbsite and Kaolinite. **Langmuir**, v. 23, n. 6, p. 3205-3213, 2007.

FAO; IFAD; UNICEF; WFP; WHO. The State of Food Security and Nutrition in the World 2020. **Transforming food systems for affordable healthy diets**. Roma. 320 p. 2020.

FERREIRA, A. R. **Estudo teórico da adsorção de siloxanos sobre superfícies da y alumina**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de fora, MG, 2013.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; IZMAYLOV, A. F.; SONNENBERG, J. L.; WILLIAMS-YOUNG, D.; DING, F.; LIPPARINI, F.; EGIDI, F.; GOINGS, J.; PENG, B.; PETRONE, A.; HENDERSON, T.; RANASINGHE, D.; ZAKRZEWSKI, V. G.; GAO, J.; REGA, N.; ZHENG, G.; LIANG, W.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; THROSSELL, K.; MONTGOMERY, J. A., JR.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M. J.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E. N.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T. A.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A. P.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; ADAMO, C.; CAMMI, R.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; FOX, D. J. **Gaussian 16, Revision A.01**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

FRENZEL, J.; OLIVEIRA, A. F.; DUARTE, H. A.; SEIFERT, G.; Structural and Electronic Properties of Bulk Gibbsite and Gibbsite Surfaces. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**. n.631, p. 1267 -1271, 2005.

GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de Formas de Fósforo do solo às plantas**. 2003. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2003.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.. Quantum ESPRESSO: Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.21, p. 395502-395521, 2009.

GRANT, C. A.; FLATEN, D. N.; TOMASIEWICZ, D. J.; SHEPPARD, S. C. The importance of early season phosphorus nutrition. **Canadian Journal of Plant Science**. n.81, p.211-224, 2001.

GRANT, C.; BITTMAN, S.; MONTREAL, S.; PLENCHETTE, C.; MOREL, C. Soil and fertilizer phosphorus: Effects on plant P supply and mycorrhizal development. **Canadian Journal of Plant Science**. n. 85, p.3-15, 2005.

HANSCH, C. Quantitative approach to biochemical structure-activity relationships. **Accounts of Chemical Research**, v. 2, n. 8, p. 232–239, 1969.

HANSCH, C.; FUJITA, T. ρ - σ - π Analysis. A Method for the Correlation of Biological Activity and Chemical Structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 8, p. 1616–1626, 1964.

HANSCH, C.; MALONEY, P. P.; FUJITA, T.; MUIR, R. M. Correlation of Biological Activity of Phenoxyacetic Acids with Hammett Substituent Constants and Partition Coefficients. **Nature**, v. 194, n. 4824, p. 178–180, 1962.

HIEMSTRA, T.; YONG, H.; VAN RIEMSDIJK, W. H. : Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides. **Langmuir**, n. 15, p. 5942–5955, 1999.

HINGSTON, F. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxides surfaces. **Journal of Soil Science**. v.25, p.16-26, 1974.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas*. **Physical Review.**, v.136, B864-B870, 1964.

HUDSPETH, J. M. **Short-range order in ferroelectric triglycine sulphate**. Thesis (Doctor of philosophy) - Australian National University. 2012.

JOHNSON, B.B.; IVANOV, A.V.; ANTZUTKIN, O.N.; FORSLING, W. ³¹P nuclear magnetic resonance study of the adsorption of phosphate and phenyl phosphates on γ -Al₂O₃. **Langmuir** n.18, p. 1104–1111, 2002.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, n.5 , p.17-40, 1997.

Kittel, C. **Introduction to solid state physics**. 8ª edição, Hoboken, NJ: Wiley, 2005.

KIM, D.; JUNG, J. H.; IHM, J. Theoretical study of aluminum hydroxide as a hydrogen-bonded layered material. **Nanomaterials**. 12 p. 2018.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review.**, v.140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

KOKALJ, A.. Xcrysden – a New Program for Displaying Crystalline Structure and Electron Densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, p. 176-179, 1999

KULAIF, Y. A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil. **CETEM**. Rio de Janeiro, 244 p., 1999.

KULAY, L. A. **Uso da análise de ciclo de vida para a comparação do desempenho ambiental das rotas úmidas e térmica de produção de fertilizantes fosfatados**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2004.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling: Principles and applications**. 2ª edição. Harlow. Editora Pearson Education. 2001.

LEE C.; YANG W.; PARR R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B - Condensed Matter**. v.37, n. 2, p.785-789, 1988.

LEFÉVRE, G. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. **Advances in Colloid and Interface Science**. n.107, p.109-123, 2004.

LI, W.; FENG, X.; YAN, Y.; SPARKS, D. L.; PHILLIPS, B. L. Solid-State NMR Spectroscopic Study of Phosphate Sorption Mechanisms on Aluminum (Hydr)oxides. **Environmental science and technology**. v. 47, n. 15, p. 8308–8315, 2013.

LOZADA, C. M. C. **Índice de qualidade do solo para avaliação do impacto de diferentes usos e manejos e sua aplicação em uma área rural de planaltina (DF)**. Dissertação (Mestrado em ciências florestais) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2015.

MATOS, M. J. S. **Estudo das interações de van der waals no contexto da teoria do funcional da densidade e aplicações sem nanoestruturas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2009.

MCARDLE, S.; ENDO, S.; ASPURU-GUZIK, A.; BENJAMIN, S. C.; YUAN, X. Quantum computational chemistry. **Reviews of modern physics**. n. 1, v. 92, 2020.

MENDES, I. C.; REIS JUNIOR, F. B. Microrganismos e Disponibilidade de Fósforo (P) nos Solos: uma análise crítica. **Embrapa Cerrados**. Planaltina-DF, 26p. 2003

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D.; Special points for Brillouin-Zone integrations. **Physical Review B**. v. 13; n. 12; 1976.

MORAES, P. I. R.; TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; LEITÃO, A. A. Investigation on sustainable phosphate release in agriculture: Structural and thermodynamic study of stability, dehydration and anionic exchange of Mg-Al-HPO₄ layered double hydroxide by DFT calculations. **Applied Clay Science**. v.162, p. 428-434, 2018.

Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert (MHE). **GIBBSITA(Gibbsite)**. Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/gibbsita-gibbsite/> Acesso em: 04 de set. de 2019.

MULJADI, D.; POSNER A. M.; QUIRK, J. P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. **Journal of soil Science**. v. 17, n. 2, 1966.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. p. 399. Viçosa: UFV, DPS, 1999.

OLIVEIRA, A. F. **Investigação da Adsorção de Arsênio e ácidos organofosfônicos em minerais de Alumínio através de uma nova abordagem baseada na teoria do funcional de densidade**. 2008. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2008.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford University Press. p. 334, 1994.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo - decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.32, p. 911-920, 2008.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letter**. v. 77, p. 3865–3868, 1996.

PRANGE, M.; ZHANG, X.; ILTON, E. S.; KORAVIK, L.; ENGELHARD, M. H.; KERISIT, S. N. Electronic response of aluminum-bearing minerals. **The Journal of chemical physics**. v. 149, p. 24502, 2018.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ELZENHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PINTO, F. A. **Sorção e Dessorção de Fósforo em solos de cerrado**. 2012. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Goiás. Jataí, GO, 2012.

POZZA, A. A. A.; CURTI, N.; COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; MOTTA, P. E. F. Retenção e dessorção competitivas de ânions inorgânicos em gibbsita natural de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília-DF, v.42 n.11, p.1627-1633, 2007.

RAJAN S. S. S. Adsorption of divalent phosphate on hydrous aluminum oxide. **Nature**. v. 253, p. 434-436, 1975.

RESENDE, A. V.; FURTINI NETO, A. E. Aspectos relacionados ao manejo da adubação fosfatada em solos do cerrado. **Embrapa cerrados**. Brasília-DF, 32 p. 2007.

SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v.139, p. 129–135, 1974.

SANTOS, L. S. **Um estudo ab-initio de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio**. Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2009.

SAUEIA, C. H. R. **Distribuição elementar e de radionuclídeos na produção e uso de fertilizantes fosfatados no Brasil**. 2006 Tese (Doutorado em Ciências Nucleares) – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2006.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. 2ª edição. Elsevier. p.352, 2003.

SODRÉ, F. F. Química do solo: Uma introdução. **Artigos temáticos do Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental**. Universidade de Brasília, Brasília, DF, v.1, p. 17-29, 2012.

TANADA, S.; KABAYAMA, M.; KAWASAKI N.; SAKIYAMA, T.; NAKAMURA T.; ARAKI M.; TAMURA T.; Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 257, p.135-140, 2003.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotential in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, V. 41, p.7892, 1990.

VILLAVERDE, J. J.; LÓPEZ-GODI, C.; ALCAMÍ, M.; LAMSABHI, M.; ALONSO-PRADOS, J. L.; SANDÍN-ESPANHA, P.; Quantum chemistry in environmental pesticide risk assessment. **Pest management science**. n. 11, v.73, p. 2199-2202, 2017.

APÊNDICE A - Estruturas otimizadas da adsorção do fósforo na superfície modelada

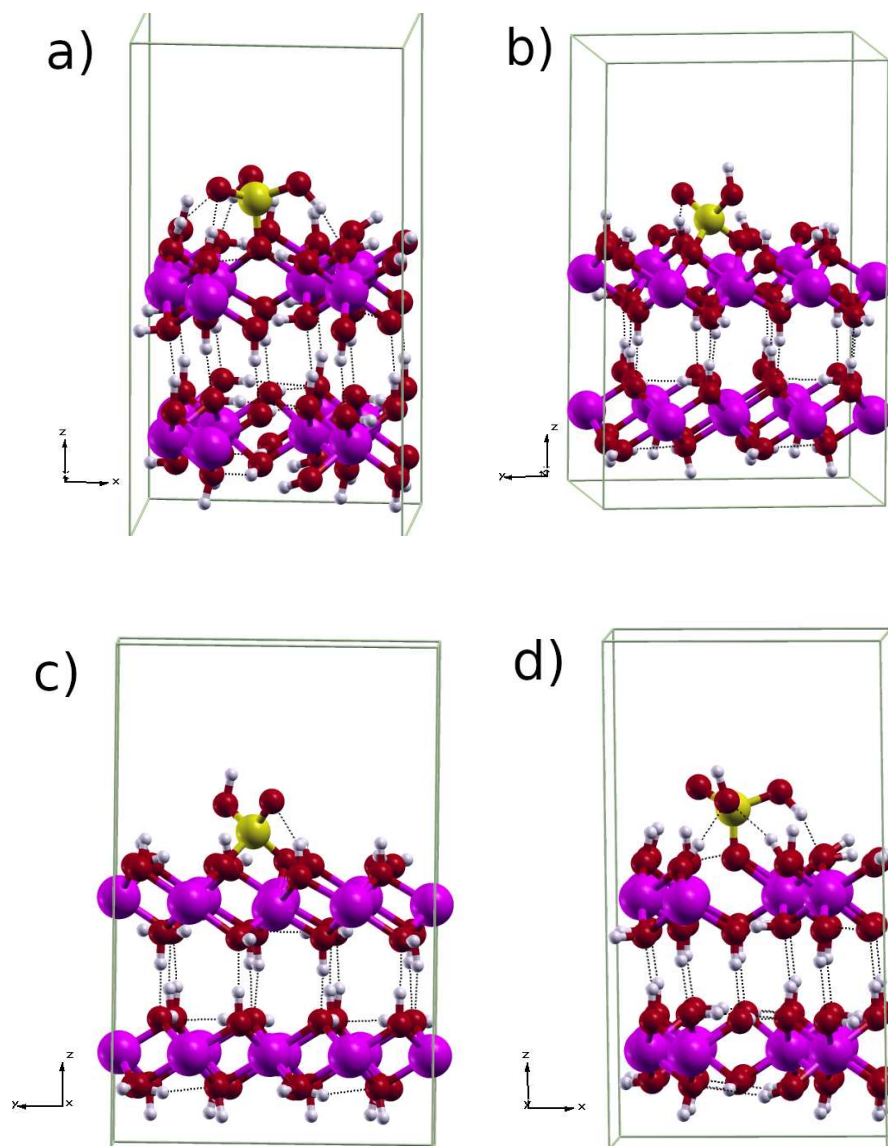


Figura A-1. Estruturas otimizadas da adsorção do fósforo na superfície bilamelar (1x2x1) modelada. a) modo monodentado binuclear (mb) b) modo bidentado mononuclear (bm) c) modo bidentado binuclear (bb) d) modo monodentado mononuclear (mm). Camada de vácuo de 10 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o P em amarelo. Fonte: A autora.

APÊNDICE B - Estruturas otimizadas da comparação da influência da água no processo adsortivo

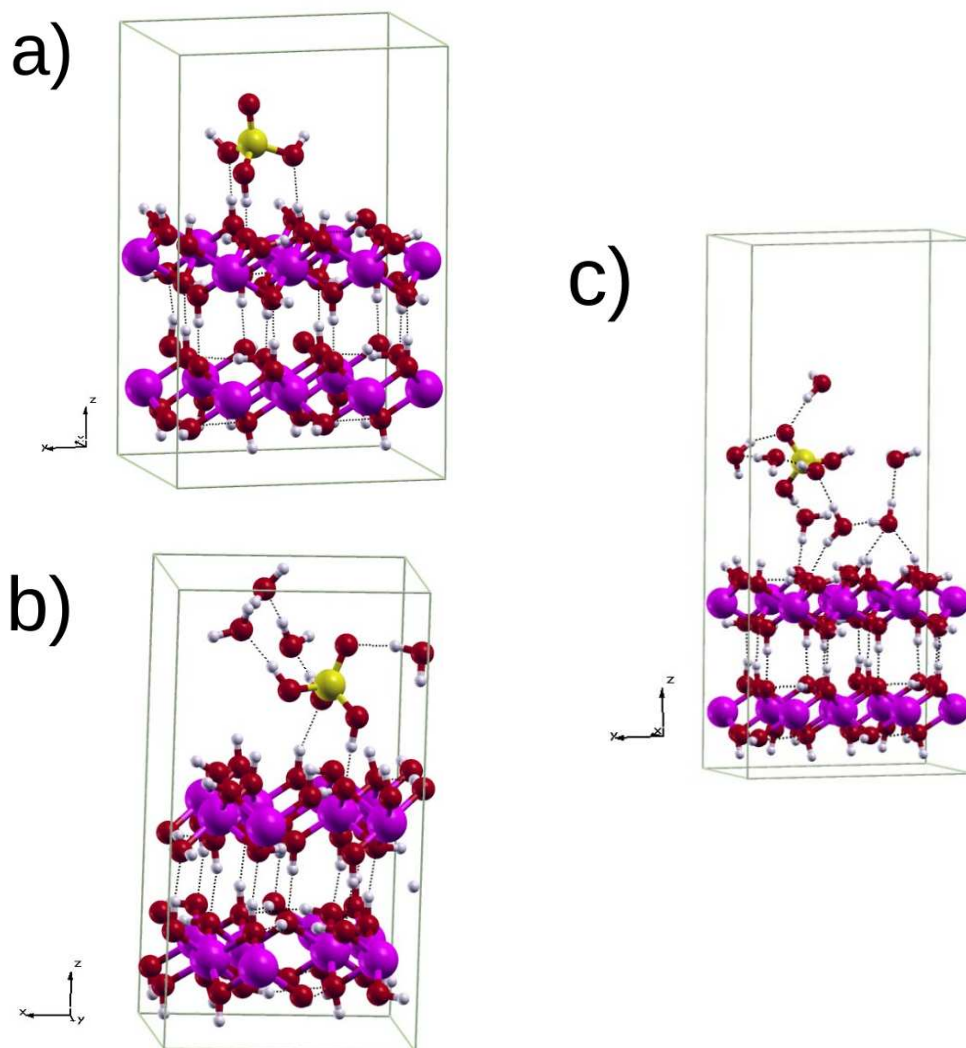


Figura B-1. Estruturas otimizadas da comparação da influência de água no processo adsortivo na superfície bilamelar (1x2x1) modelada. a) adsorção em superfície anidra, com camada de vácuo de 10 Å. b) adsorção com a formação de um complexo de esfera interna, com camada de vácuo de 10 Å. c) adsorção com a formação de um complexo de esfera externa, com camada de vácuo de 15 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o P em amarelo. Fonte: A Autora

APÊNDICE C - Estruturas otimizadas da comparação da adsorção do nitrato, sulfato e silicato na superfície modelada

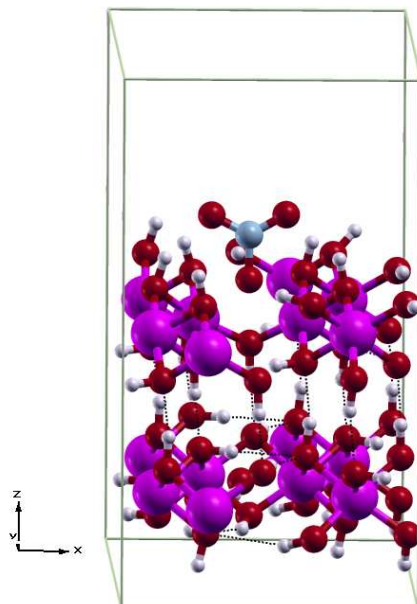


Figura C-1. Estruturas otimizadas da adsorção do nitrato na superfície bilamelar modelada. Camada de vácuo de 10 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o N em cinza. Fonte: A Autora

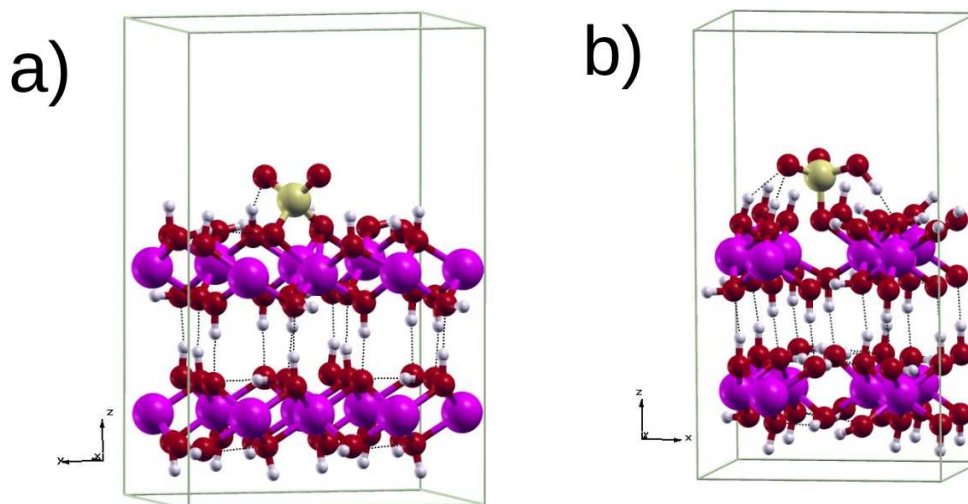


Figura C-2. Estruturas otimizadas da adsorção do sulfato na superfície bilamelar modelada. a) modo bidentado mononuclear (bm) b) modo monodentado mononuclear (mm). camada de vácuo de 10 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o S em amarelo. Fonte: A Autora.

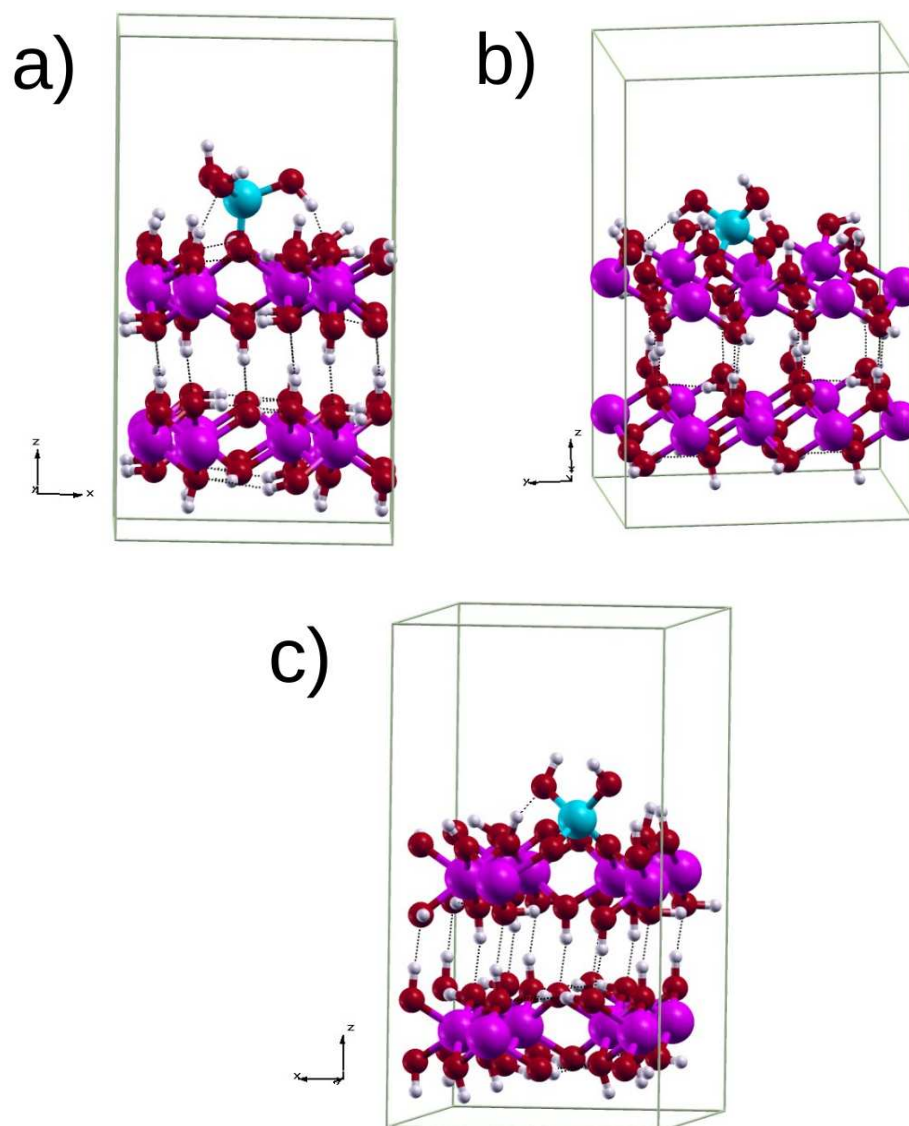


Figura C-3. Estruturas otimizadas da adsorção do silicato na superfície bilamelar modelada. a) modo monodentado binuclear (mb) b) modo bidentado mononuclear (bm) c) modo bidentado binuclear (bb). Camada de vácuo de 10 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o Si em azul. Fonte: A autora

APÊNDICE D - Estruturas não otimizadas da adsorção do fósforo na superfície
modelada

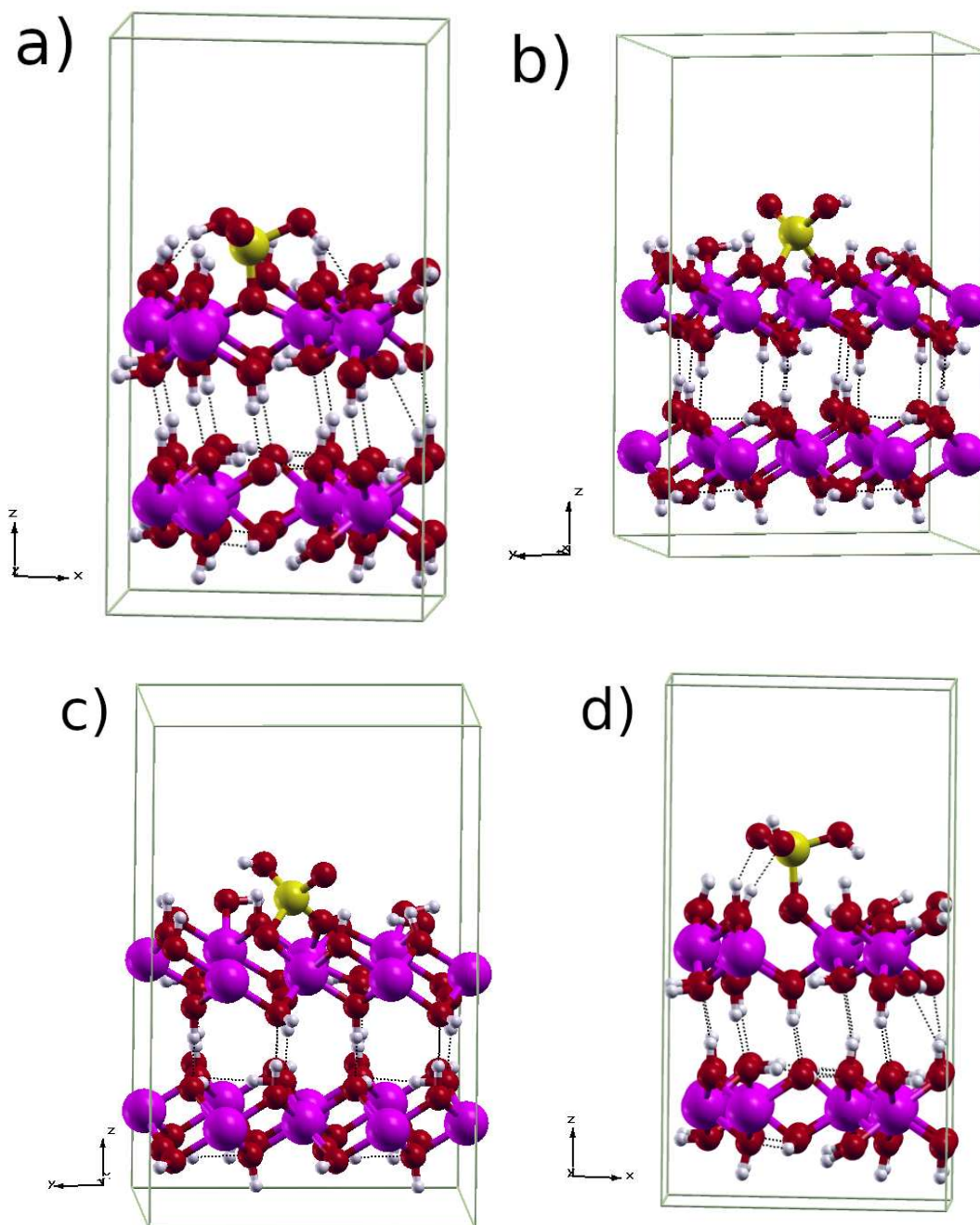


Figura D-1. Estruturas não otimizadas da adsorção do fósforo na superfície bilamellar (1x2x1) modelada. a) modo monodentado binuclear (mb) b) modo bidentado mononuclear (bm) c) modo bidentado binuclear (bb) d) modo monodentado mononuclear (mm). Camada de vácuo de 10 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o P em amarelo. Fonte: A autora.

APÊNDICE E - Estruturas não otimizadas da comparação da influência de água no processo adsorativo

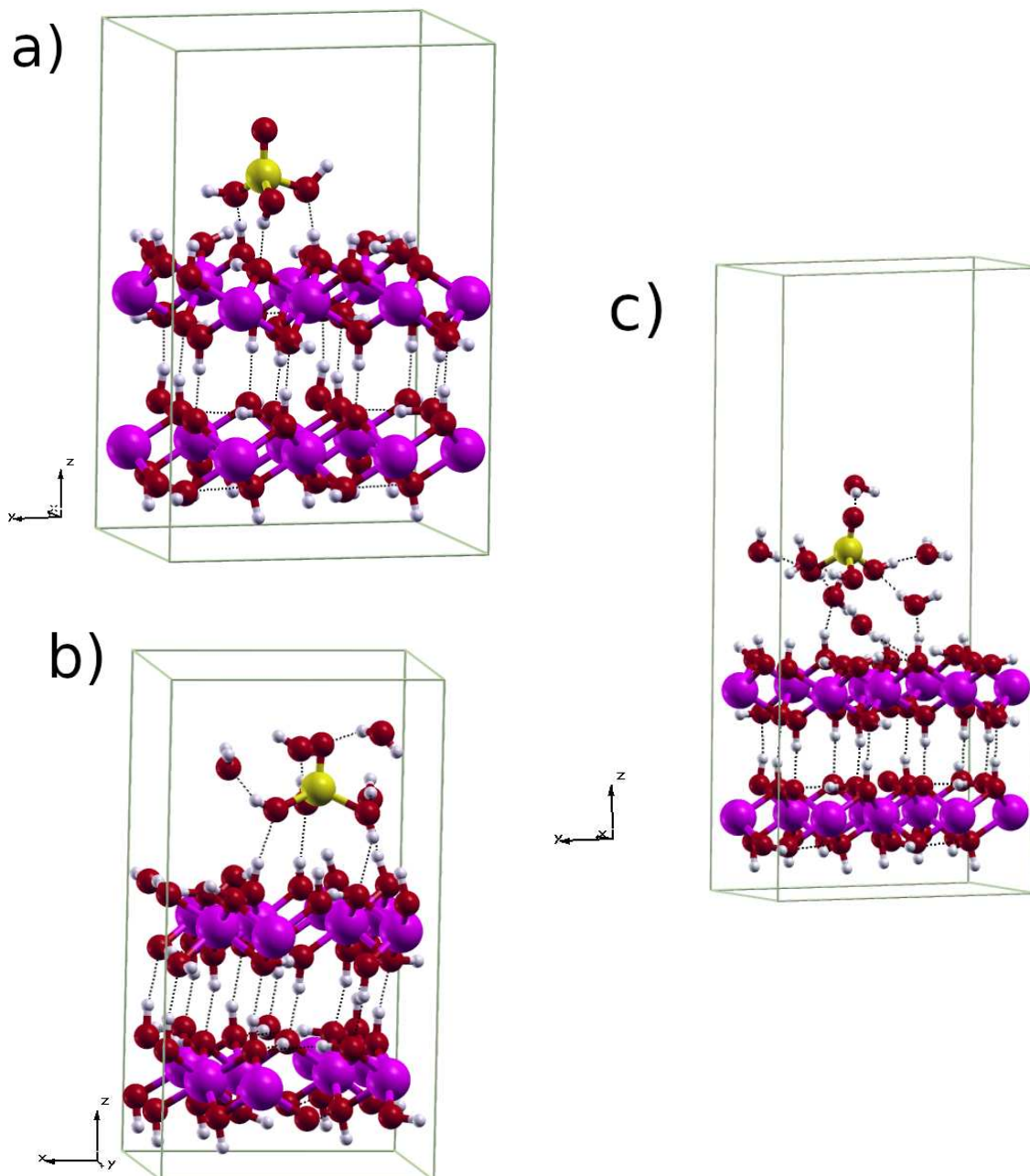


Figura E-1. Estruturas não otimizadas da comparação da influência de água no processo adsorativo na superfície bilamelar (1x2x1) modelada. a) adsorção em superfície anidra, com camada de vácuo de 10 Å. b) adsorção com a formação de um complexo de esfera interna, com camada de vácuo de 10 Å. c) adsorção com a formação de um complexo de esfera externa, com camada de vácuo de 15 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o P em amarelo. Fonte: A Autora

APÊNDICE F - Estruturas não otimizadas da adsorção do nitrato, sulfato e silicato na superfície modelada

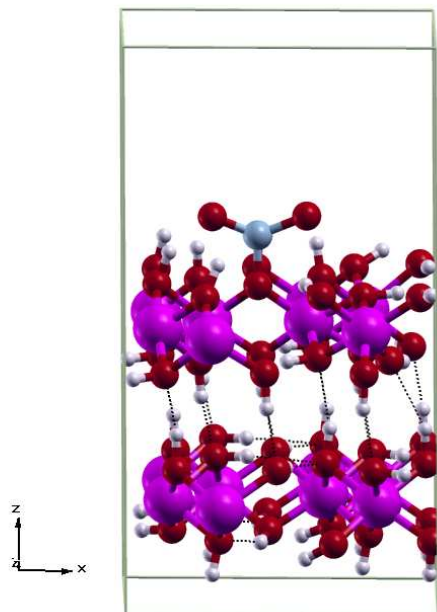


Figura F-1. Estruturas otimizadas da adsorção do nitrato na superfície bilamelar modelada. Camada de vácuo de 10 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o N em cinza. Fonte: A Autora

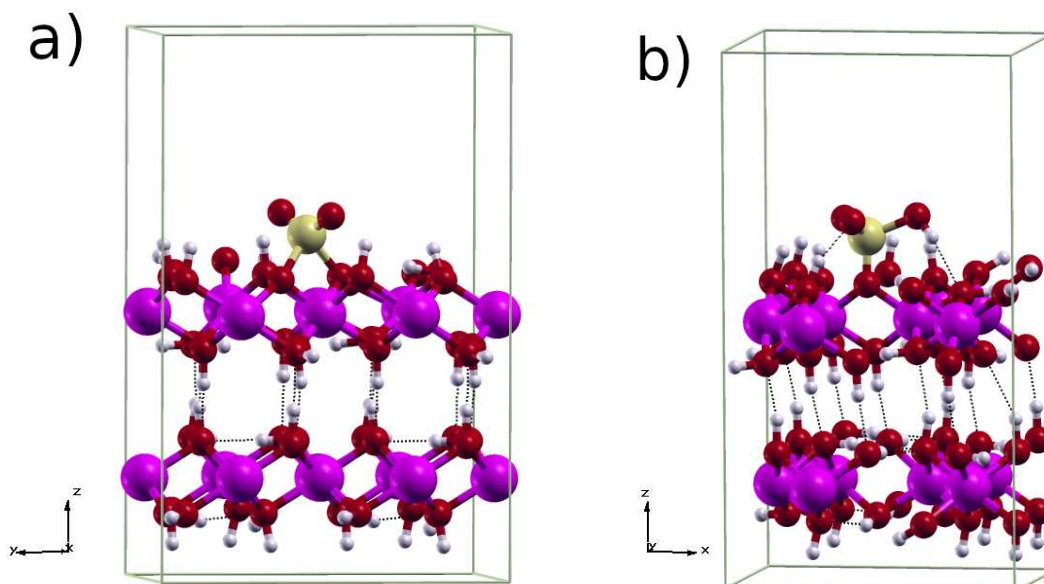


Figura F-2. Estruturas otimizadas da adsorção do sulfato na superfície bilamelar modelada. a) modo bidentado mononuclear (bm) b) modo monodentado mononuclear (mm). camada de vácuo de 10 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o S em amarelo. Fonte: A Autora.

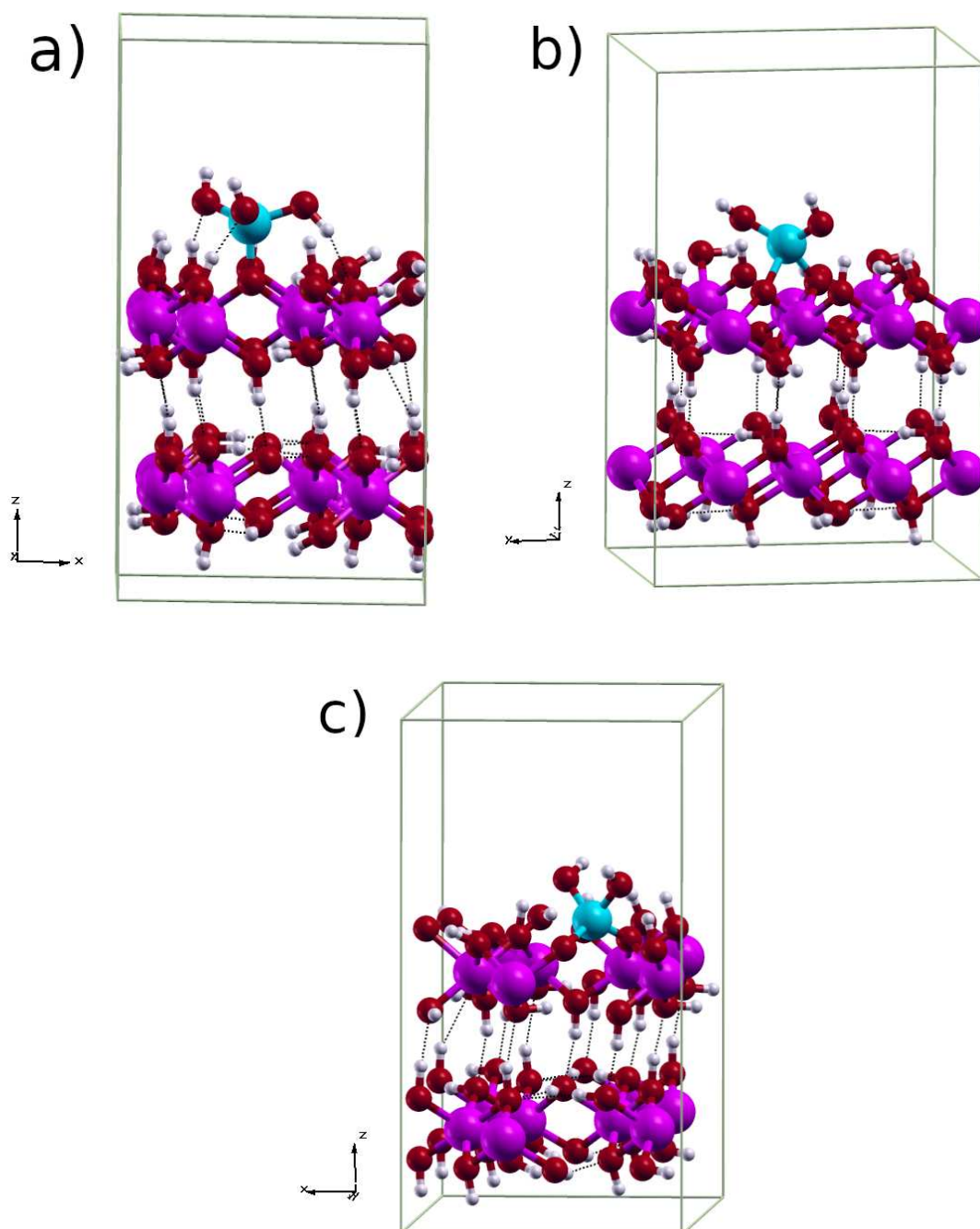


Figura F-3. Estruturas otimizadas da adsorção do silicato na superfície bilamelar modelada. a) modo monodentado binuclear (mb) b) modo bidentado mononuclear (bm) c) modo bidentado binuclear (bb). Camada de vácuo de 10 Å. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o Si em azul. Fonte: A autora

APÊNDICE G - Estruturas simplificadas da adsorção do fósforo com a indicação dos comprimentos de ligação.

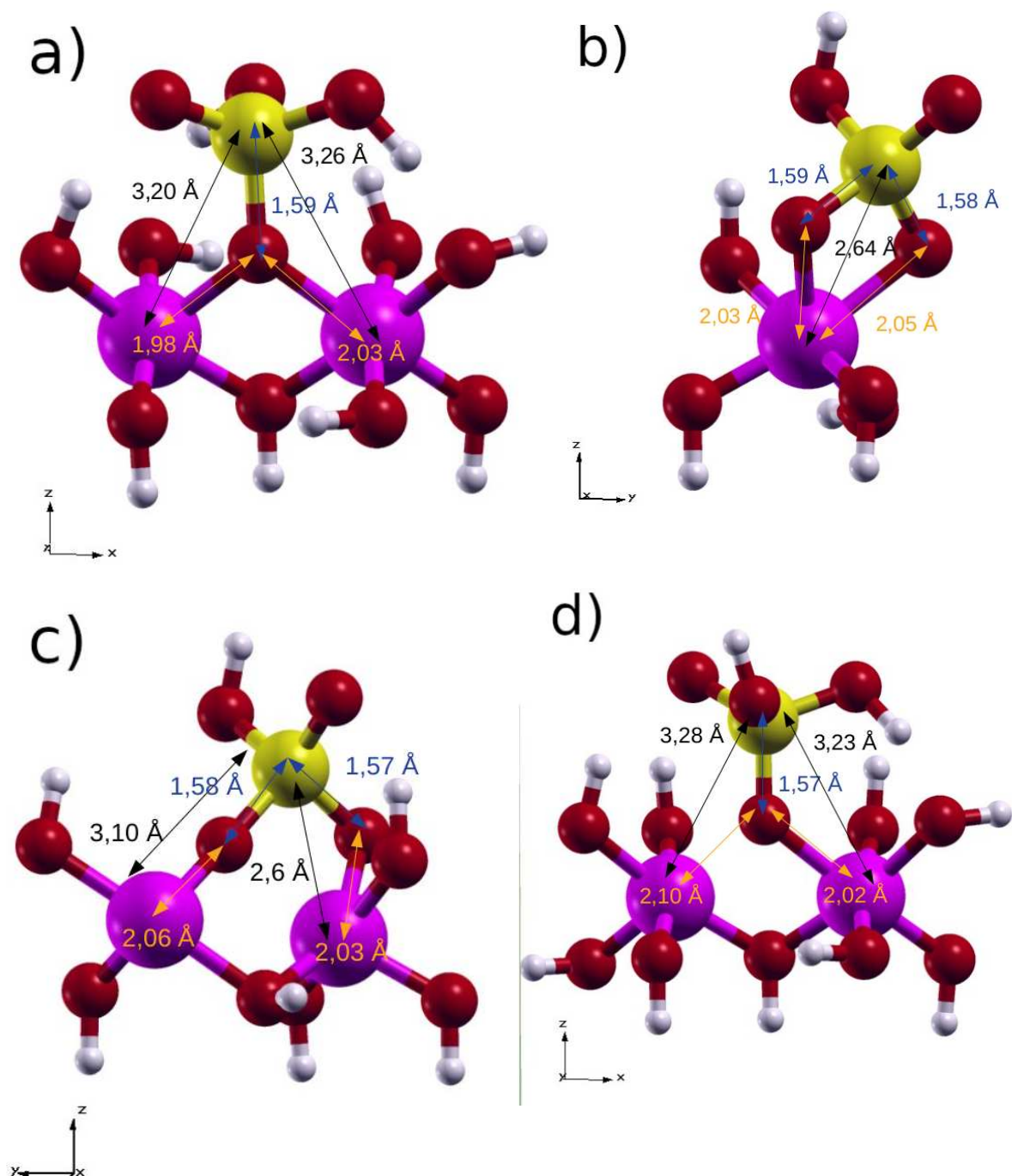


Figura G-1 - Estruturas otimizadas simplificadas para adsorção de fósforo na superfície modelada, com a indicação dos comprimentos de ligação entre P-Al indicado com a seta na cor preta, Al-O na cor laranja e P-O na cor azul. Nesta figura os átomos de O são representados na cor vermelha, o Al em roxo, o H em branco e o P em amarelo. Fonte: A autora.