



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM MATEMÁTICA E
COMPUTACIONAL (PPGMMC)**

TESE DE DOUTORADO

**ADSORÇÃO DE CO₂ EM FOSFATO DE CÁLCIO:
EXPERIMENTO E MODELAGEM
COMPUTACIONAL**

Fernando Santos Souza

Orientador: Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão

Co-orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

BELO HORIZONTE

2019



Fernando Santos Souza

ADSORÇÃO DE CO₂ EM FOSFATO DE CÁLCIO: EXPERIMENTO E MODELAGEM COMPUTACIONAL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional do Centro Federal de Educação Tecnológica, CEFET-MG, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Modelagem Matemática e Computacional.

Área de concentração: Modelagem Matemática e Computacional

Linha de Pesquisa: Métodos Matemáticos Aplicados

Orientador: Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão

Co-Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte

2019

Souza, Fernando Santos
S729a Adsorção de CO₂ em fosfato de cálcio: experimento e modelagem
computacional / Fernando Santos Souza. – 2019.
110 f.

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Modelagem Matemática e Computacional.

Orientador: Breno Rodrigues Lamaghère Galvão.

Coorientador: Sidney Nicodemos da Silva.

Tese (doutorado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais.

1. Fosfato de cálcio – Modelagem matemática – Teses. 2. Dióxido de
carbono – Modelagem matemática – Teses. 3. Adsorção – Teses.
4. Funcionalidades de densidade – Teses. I. Galvão, Breno Rodrigues
Lamaghère. II. Silva, Sidney Nicodemos da. III. Centro Federal de
Educação Tecnológica de Minas Gerais. IV. Título.

CDD 541.33



SERVÍCIO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM MATEMÁTICA E COMPUTACIONAL

**ADSORÇÃO DE CO₂ EM FOSFATO DE CÁLCIO: EXPERIMENTO E
MODELAGEM COMPUTACIONAL.**

Tese de Doutorado apresentada por **Fernando Santos Souza**, em 17 de maio de 2019, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional do CEFET-MG, e aprovada pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Breno Rodrigues Camargo Galvão
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Eliney Nicodemos da Silva
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. João Pedro Braga
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Jackson Cláudio Belchior
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Leonardo dos Santos Lima
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Alberto Azevedo Picardi Faria
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Visto e permitida à impressão.

Prof. Dr. Thiago de Souza Rodrigues
Coordenador do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em
Modelagem Matemática e Computacional

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter-me dado vida, saúde e boa mente para acompanhar e concluir este projeto, no qual aprendi e vivenciei coisas novas. Agradeço também por Ele ter-me cercado e envolvido com pessoas sábias e humildes, sempre dispostas a compartilhar conosco os seus conhecimentos.

Agradeço à minha esposa Jucilane, por ter-me permitido utilizar as horas que lhe pertenciam, suportando minha ausência e levando as cargas que eu deveria levar.

Agradeço aos meus amigos de CEFET que ajudaram-me nas lutas para superar minhas limitações acadêmicas.

Ao amigo e companheiro de pesquisas Eduardo Accoroni Gonçalves, que foi meu braço direito apoiando-me com sugestões, suporte técnico e consultoria.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão, por sua paciência, estímulo, dedicação, ensino, compreensão e apoio nos momentos de minhas maiores dificuldades.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva, por ensinar-me muitas “ciências” ao longo de minha estadia no CEFET, inclusive de quem ainda recebo conhecimentos contínuos. Obrigado pela sua amizade sempre constante e progressiva.

Aos professores que me envolveram e foram pacientes comigo no suporte do desenvolvimento e discussão de resultados, Prof. Dr. Matheus Matos (UFOP), Antônio Arapiraca (CEFET-MG), e à minha professora e amiga Prof. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para que eu chegasse à conclusão desta importante etapa na minha vida.

Finalmente, agradeço ao CEFET-MG pelo suporte e condições dadas para que eu pudesse concluir esse projeto.

“O discípulo não é superior a seu mestre, mas todo o que for perfeito será como o seu mestre”. Lucas 6:40

RESUMO

As propriedades físico-químicas dos fosfatos de cálcio vêm sendo estudadas recentemente. Numa tentativa de explicar os fenômenos físicos da adsorção de CO_2 a nível atômico, são feitas neste trabalho, correlações entre a mitigação de gases de efeito estufa (dados experimentais) com as implicações de caráter superficial dos materiais particulados (modelos teóricos baseados na mecânica quântica). Este trabalho teve como proposta a modelagem das características adsorptivas do fosfato de cálcio para mitigação de dióxido de carbono (CO_2). Ensaio preliminares de adsorção foram realizados com CO_2 em níveis compatíveis aos encontrados em chaminés das indústrias siderúrgicas, usinas termoelétricas e de outras fontes a carvão ou gás natural. As propriedades físico-químicas do fosfato de cálcio utilizado no estudo do processo de adsorção do CO_2 estão especialmente relacionadas com aspectos da composição química, estrutura cristalina, área superficial e distribuições de tamanhos de partículas ou poros. O objetivo desta pesquisa foi modelar a adsorção da molécula de CO_2 nas superfícies de fosfatos de cálcio, através da determinação das energias de ligação que promovem os fenômenos adsorptivos de CO_2 nos sítios de menor energia. Para calcular as energias utilizadas no processo foi aplicado o programa SIESTA (“Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms”), para dessa forma, quantificar a saturação do material adsorvente a partir da tecnologia de captura do CO_2 . Os cálculos realizados possibilitaram um entendimento de como as ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato (CO_2) ocorrem na interface deste sistema bem como os envolvimentos energéticos a nível quântico. Para o estudo computacional utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria do Pseudopotencial. Para avaliação dos resultados obtidos foi utilizado o programa SIESTA, que resolve equações de Kohn-Sham e implementa numericamente a DFT. O funcional que melhor se adequou aos dados experimentais da Hidroxiapatita (HAp) foi o vdW-DF/BH.

PALAVRAS-CHAVE: Fosfato de cálcio, Adsorção, CO_2 , Modelagem, DFT.

ABSTRACT

The physico-chemical properties of nanostructured calcium phosphates have been studied recently. In an attempt to explain the physical phenomena of CO₂ adsorption at the atomic level, correlations between greenhouse gas mitigation (experimental data) and the superficial character implications of the particulate materials (theoretical models based on quantum mechanics) are made. This work had as proposal the modeling of the adsorptive characteristics of calcium phosphate for the mitigation of carbon dioxide (CO₂). Preliminary adsorption tests were carried out with CO₂ at levels compatible with those found in chimneys of the steel industries, thermoelectric plants and other coal or natural gas sources. The physicochemical properties of calcium phosphate used in the study of the CO₂ adsorption process are especially related to aspects of chemical composition, crystalline structure, surface area and particle size distributions or pores. The objective of this research was to model the adsorption of the CO₂ molecule on the surfaces of calcium phosphates through the determination of the binding energies that promote the adsorption phenomena of CO₂ in the lowest energy sites. In order to calculate the energies used in the process, the SIESTA ("Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms") program was applied in order to calculate the energy used in the process in order to quantify the saturation of the adsorbent material from the CO₂ capture technology. The calculations allow an understanding of how the chemical bonds between adsorbent and adsorbate (CO₂) occur at the interface of this system as well as energetic envelopes at the quantum level. For the computational study, the Density Functional Theory (DFT) and the Pseudopotential Theory were used. In order to evaluate the results, the SIESTA program was used, which solves Kohn-Sham equations and numerically implements the DFT. The functional that best fit the experimental data of Hydroxyapatite (HAp) was vdW-DF / BH.

KEYWORDS: Calcium phosphate, Adsorption, CO₂, Modelling, DFT.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - EMISSÃO DE CO ₂ MEDIDA PARA O SETOR DE PROCESSOS INDUSTRIAIS ...	13
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DE UM SÓLIDO CRISTALINO: À ESQUERDA, DISTRIBUIÇÃO DE ÁTOMOS NUM SÓLIDO CRISTALINO E À DIREITA, A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR UM ÁTOMO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA R.....	19
FIGURA 3- ESTRUTURA CRISTALINA DA HIDROXIAPATITA MOSTRANDO SUA COMPOSIÇÃO ATÔMICA E UMA ESTRUTURA HEXAGONAL FORMADA PELOS ÁTOMOS DE CÁLCIO.....	20
FIGURA 4- DETALHES DA CÉLULA UNITÁRIA DA HIDROXIAPATITA MOSTRANDO, EM (A) UMA CONFORMAÇÃO HEXAGONAL FORMADA POR ÁTOMOS DE CÁLCIO. EM (B), VISTA DA CÉLULA UNITÁRIA COM SUA COMPOSIÇÃO ATÔMICA E A ESTRUTURA HEXAGONAL REPETIDA AO LONGO DA ESTRUTURA NA POSIÇÃO VERTICAL, ONDE FORAM FEITOS CORTES NO PLANO HORIZONTAL DESTACANDO: I E III, CÉLULAS PARA PRIMEIRA ORDEM DE INTERAÇÃO E EM II, A CÉLULA UNITÁRIA.	21
FIGURA 5 – EXPLICAÇÃO DE BRAGG PARA O FENÔMENO DA DIFRAÇÃO. OS FEIXES 1 E 2 SÃO RAIOS INCIDENTES SOBRE O PLANO ATÔMICO. AS LINHAS HORIZONTAIS 1, 2 E 3 REPRESENTAM OS PLANOS ATÔMICOS E, ABC REPRESENTA O CAMINHO SEGUIDO PELOS RAIOS INCIDENTES.....	22
FIGURA 6 – VISTA DE UM MODELO DE LAJE DE CINCO CAMADAS SUPERIORES E CINCO CAMADAS INFERIORES DE ÁTOMOS DE UMA SUPERFÍCIE, COM ESPAÇO DE VÁCUO ENTRE ELAS. NA DIREÇÃO X E Y SÃO REPETIDAS VINTE VEZES E NA DIREÇÃO Z, DUAS VEZES.	24
FIGURA 7 – PLANO DE BRAGG.....	25
FIGURA 8- ZONA DE BRILLOUIN DE UMA CÉLULA HEXAGONAL	26
FIGURA 9 – ZONAS DE BRILLOUIN DE REDE QUADRADA BIDIMENSIONAL.....	27
FIGURA 10 – PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN PARA REDE CÚBICA DE FACE CENTRADA DO ESPAÇO REAL PRODUZIDA COM XCRYSDEN.	28
FIGURA 11 – SUPERFÍCIE DE FERMI.....	30
FIGURA 12 – CONSTRUÇÃO NO K- ESPAÇO DAS PRIMEIRAS TRÊS ZONAS DE BRILLOUIN DE UMA REDE QUADRADA. EM (A), CONJUNTO DE PONTOS QUE FORMAM A REDE RECÍPROCA NO ESPAÇO DOS VETORES DE ONDA (ESPAÇO RECÍPROCO OU ESPAÇO K).	32

FIGURA 13 – COMPARAÇÃO DA FUNÇÃO DE ONDA REAL E A PSEUDOFUNÇÃO DE ONDA.	53
FIGURA 14- FLUXOGRAMA DE PROCEDIMENTOS DO ENSAIO DE ADSORÇÃO MOSTRANDO AS FASES DE DESENVOLVIMENTO.....	57
FIGURA 15- À ESQUERDA: EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO. AO CENTRO: DETALHES DO LEITO FLUIDIZADO UTILIZADO PARA OS ENSAIOS (1) ADAPTAÇÃO PARA ACOPLAR ANALISADOR DE GÁS (2) ENTRADA DE AR COMPRIMIDO (3) SENSOR DE TEMPERATURA (4) ENTRADA DE CO ₂ PURO (5) MISTURADOR DE GASES E MEDIDOR DE VAZÃO. À DIREITA: LEITO FLUIDIZADO FIXO COM AMOSTRA DO ACP.	58
FIGURA 16- FLUXOGRAMA DO CICLO DE AUTO-CONSISTÊNCIA DA DFT CONSTANDO AS ETAPAS DOS CÁLCULOS REALIZADOS.	59
FIGURA 17 - DRX DO ACP ANTES DA ADSORÇÃO DO CO ₂	69
FIGURA 18 - DRX DO ACP MOSTRANDO OS PICOS CARACTERÍSTICOS E AS FASES DA AMOSTRA APÓS A ADSORÇÃO DO CO ₂	70
FIGURA 19 - FOTOMICROGRAFIAS DE MEV MOSTRANDO DETALHES DA SUPERFÍCIE DO ACP	71
FIGURA 20 – RESULTADO DO ENSAIO DE ADSORÇÃO DO CO ₂ EM FOSFATO DE CÁLCIO AMORFO NO LEITO FLUIDIZADO MOSTRANDO UMA REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (%) INICIAL DESTE GÁS NO TEMPO TOTAL ESTIMADO.	74
FIGURA 21 - CÉLULA DA HIDROXIAPATITA.	75
FIGURA 22 - (A) VISTA DE CIMA E (B) VISTA LATERAL DA CÉLULA UNITÁRIA DA SUPERFÍCIE (0001) DA HAP COM O VETOR C MOSTRANDO A ORIENTAÇÃO DA CÉLULA.	77
FIGURA 23 - (A) LIGAÇÃO DO ÁTOMO DE OXIGÊNIO DO CO ₂ VISTA DE CIMA E (B) ÁTOMO DE OXIGÊNIO DO CO ₂ LIGADO AO CÁLCIO VISTA LATERALMENTE DO POSICIONAMENTO DO CO ₂ NO SÍTIO OH. EM (B) A FIGURA FOI CORTADA DO SLAB PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	79
FIGURA 24 - GRÁFICO 3D DA ENERGIA DE LIGAÇÃO DO CO ₂ EM VÁRIAS POSIÇÕES EM RELAÇÃO À LAJE HAP, COMO MOSTRA O VETOR AO LADO DAS FIGURAS.....	81
FIGURA 25 – GEOMETRIA OTIMIZADA DO SISTEMA.....	82
FIGURA 26 – GEOMETRIAS OTIMIZADAS E ENERGIAS DE SUPERFÍCIE NA ADSORÇÃO DE (A) UMA MOLÉCULA DE CO ₂ , (B) DUAS MOLÉCULAS DE CO ₂ , (C) TRÊS MOLÉCULAS DE CO ₂ , (D) QUATRO MOLÉCULAS DE CO ₂ . AS MOLÉCULAS DO CO ₂ ESTÃO DESTACADAS COM O CARBONO EM COR AZUL E O OXIGÊNIO EM COR VERDE.	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- MEV DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PÓ DO ACP E DO BCP.....	71
TABELA 2- DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA POR GRANULOMETRIA A LASER	72
TABELA 3- ÁREA SUPERFICIAL E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DO PORO.....	73
TABELA 4- PARÂMETROS DE REDE DO BULK DA HIDROXIAPATITA	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACP – *Amorphous Calcium Phosphate* (Fosfato de Cálcio Amorfo)

BSSE- *Basis Set Superposition Errors* (Conjunto Básico de superposição de Erros)

CCS- *Carbon Capture and storage systems* (Sistemas de captura e armazenamento de carbono)

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Cúbica de Faces Centradas

DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade)

DRX – Difração de raios-x

FRX – Fluorescência de raios-x

GEE – Gases de Efeito Estufa

GEH – Gás de Elétrons Homogêneo

GGA – *Generalized Gradient Approximation* (Aproximação de Gradiente Generalizado)

Gg - Gigagramas

HAp – Hidroxiapatita

HFC – Hidrofluorcarbono

IEA – *International Energy Agency* (Agência Internacional de Energia)

IPCC – *Intergovernmental Panel On Climate Change* (Painel intergovernamental de Mudanças Climáticas)

LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals* (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)

LDA – *Local Density Approximation* (Aproximação da Densidade Local)

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PFC - Perfluorcarbono

PP – Pseudopotencial

PSA – *Pressure Swing Adsorption* (Adsorção por Pressão Balanceada)

SIESTA – *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*

TSA – *Temperature Swing Adsorption* (Adsorção por temperatura balanceada)

vdW – van der Waals

VSA – *Vacuum Swing Adsorption* (Adsorção por vácuo balanceado)

ZB – Zonas de Brillouin

vdW-DF/BH (Funcional da densidade de vdW Berland/Hyldgaard)

LISTA DE SÍMBOLOS

Å - Ângstrom

CaO - Óxido de cálcio

CH₄ - Metano

CO₂ - Dióxido de carbono

E₀ - Energia do estado fundamental

\hat{H} - Operador hamiltoniano

\mathcal{H} - Hamiltoniano de muitos elétrons

K_F - Raio de Fermi

$n(r)$ - Densidade eletrônica

N₂O - Óxido nitroso

SF₆ - Hexafluoreto de enxofre

u_i - Autofunções usadas na construção da densidade eletrônica

v_H - Potencial de Hartree

v_{eff} - Potencial efetivo

v_{ext} - Potencial externo

v_{xc} - Potencial de correlação e troca

v_{eff}^{PP} - Pseudopotencial efetivo

ε_{ij} - Multiplicadores de Lagrange

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 ESTRUTURA CRISTALINA.....	18
3.1.1 Reticulado de Bravais	19
3.1.2 Importância das Superfícies e o Modelo de Laje (slab)	22
3.2 ZONAS DE BRILLOUIN	24
3.3 A SUPERFÍCIE FERMI DE ELÉTRONS LIVRES.....	29
3.4 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	33
3.5 A APROXIMAÇÃO DE BORN- OPPENHEIMER.....	35
3.6 APROXIMAÇÃO DE HARTREE E APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK.....	37
3.6.1 O Princípio variacional	37
3.6.2 O Método de Hartree	38
3.6.3 O Método de Hartree-Fock.....	38
3.7 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	42
3.7.1 Aproximação do Funcional da Densidade	43
3.7.2 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)	44
3.7.3 Equações de Kohn-Sham	47
3.7.4 Aproximação na Densidade Local (LDA)	49
3.7.5 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	49
3.8 A TEORIA DO PSEUDOPOTENCIAL	50
4 METODOLOGIA	55
4.1 PARTE EXPERIMENTAL	55
4.2 PARTE TEÓRICO/ COMPUTACIONAL	58
4.2.1 O Programa Siesta	59
4.2.1.1 Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)	60
4.2.1.2 Funções de Base	61
4.2.1.3 Erro de Superposição de Base (BSSE)	63
4.3 MODELAGEM DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO FÍSICA	64

4.3.1 Geometria Molecular	65
4.3.2 Cortes de Energia	66
5 RESULTADOS	68
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	84
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
8 APÊNDICE	97
APÊNDICE A:	97
APÊNDICE B:	102
APÊNDICE C:	104
APÊNDICE D:	107
APÊNDICE E:	108

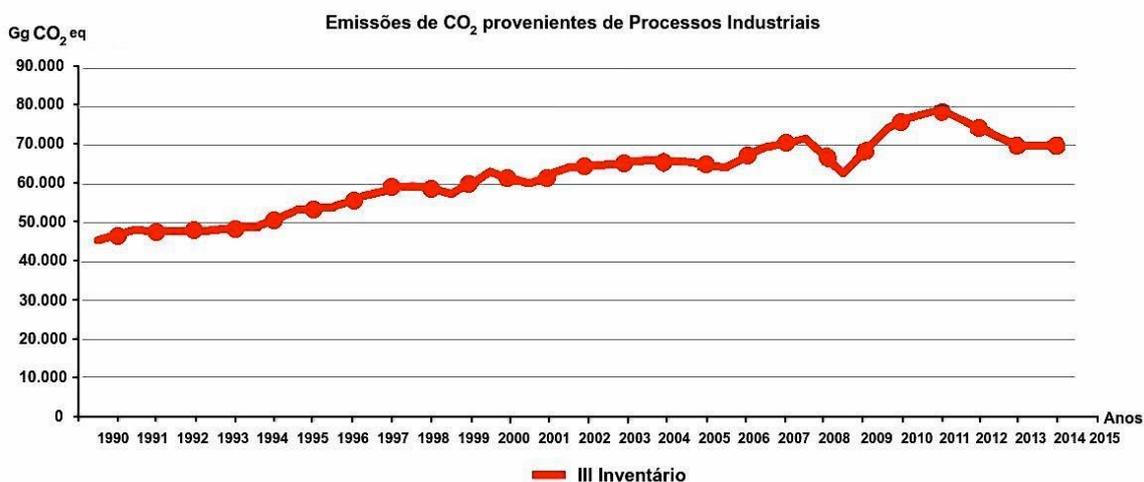
1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais mais graves enfrentados pela humanidade nesse século é a emissão de efluentes gasosos na atmosfera, principalmente o dióxido de carbono (CO_2), considerado por diversos autores como o maior responsável pelo aquecimento global. De acordo com o Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas - *Intergovernmental Panel On Climate Change* - IPCC (2014), a queima de combustíveis fósseis, como carvão mineral, petróleo e gás natural, produz grandes quantidades de gases de efeito estufa (GEE) que são lançados no ambiente, causando a elevação das temperaturas em todos os continentes. Desde a era pré-industrial, em meados do século XVIII, até os dias atuais, houve um acréscimo de $0,74^\circ\text{C}$ na temperatura média do planeta, com tendência a continuar aumentando (IEA, 2015).

Estudos recentes do IPCC (2014) projetam uma elevação da temperatura média global entre $1,8^\circ\text{C}$ e 4°C até o ano de 2100, caso a concentração de GEE na atmosfera mantenha a taxa de crescimento atual. Estima-se que o aumento da temperatura média em $1,5^\circ\text{C}$ provocará, a médio prazo, graves problemas ambientais ao redor do mundo, como o derretimento de geleiras no ártico, o aumento do nível das águas dos mares e oceanos, a aceleração do processo de desertificação de algumas áreas e mudanças nos ciclos hidrológicos em diversos locais (EPA, 2014).

De acordo com o MCTI (2014), no Brasil, as emissões de GEE do setor de processos industriais (dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorcarbonos (HFC), os perfluorcarbonos (PFC) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6)) tem contribuído consideravelmente ao aumento dos efeitos nocivos ao meio ambiente. A Figura 1 abaixo apresenta o resultado das emissões do setor em Gigagramas (10^9 gramas) de dióxido de carbono equivalente – Gg CO_2 eq, de 1990 a 2014.

Figura 1 - Emissão de CO₂ medida para o setor de processos industriais



Fonte: MCTI (2014)

A análise do gráfico da Figura 1 mostra os valores medidos pelo inventário de emissões de CO₂, e indica que houve um aumento no total de dióxido de carbono emitido no período de 1990-2012, mas que vem apresentando uma ligeira queda entre 2011 e 2014.

A necessidade urgente de reduzir as emissões de GEE tem impulsionado pesquisas de novos materiais, tecnologias e estratégias de mitigação em todo o mundo. Leung *et al.* (2014) destaca algumas medidas alternativas que podem ser usadas na redução das emissões de GEE, tais como:

- melhorias em eficiência energética;
- uso de combustíveis com baixo teor de carbono como gás natural, hidrogênio e energia nuclear;
- desenvolvimento de fontes de energia renovável como energia solar e eólica;
- uso de técnicas de geoengenharia como reflorestamento de áreas desmatadas e recuperação de vegetação nativa;
- implantação de Sistemas de Captura e Armazenamento de Carbono (do inglês *Carbon Capture and Storage Systems- CCS*).

De acordo com Lukanin *et al.* (2011), tornou-se necessário o desenvolvimento de tecnologias para utilização dos combustíveis fósseis com o objetivo de reduzir as emissões de gases de efeito estufa causados por estes combustíveis.

A captura e armazenagem de carbono (*Carbon Capture and Storage Systems-CCS*) consiste de um conjunto de diferentes tecnologias que são aplicadas em processos de pós, pré e oxi-combustão, separando o CO₂ dos demais componentes do efluente gasoso, para em seguida capturá-lo e armazená-lo, principalmente, em sítios geológicos desativados, evitando sua liberação para a atmosfera. Dentre todas as medidas alternativas citadas, a CCS é a mais promissora, pois consegue reduzir em até 90% as emissões de CO₂ oriundas de grandes fontes, como usinas termelétricas e indústrias siderúrgicas.

Segundo Licks (2008), Bandyopadhyay (2014), Kravanja *et al.* (2015) e Abanades *et al.* (2015), os métodos mais usados no processo de CCS são: absorção física e química, adsorção (adsorção por pressão balanceada - PSA; adsorção por vácuo balanceado - VSA; adsorção por temperatura balanceada - TSA), aminas (Monoetanolamina - MEA, Dietanolamina - DEA, Metil dieta etanolamina - MDEA), membranas poliméricas e híbridas, carvão ativado, zeólitas, aluminofosfatos, sílica modificada, óxidos de Cálcio (CaO), e materiais nanoestruturados como o grafeno, sendo que cada método possui vantagens e desvantagens que determinam sua aplicabilidade.

A International Energy Agency – IEA (2015) e outros autores (Licks, 2008; Hester e Harrison, 2010; Chou, 2013; Creamer, 2015; Abanades *et al.* 2015) sugerem que novos materiais só devem ser usados em um sistema de CCS caso preencham alguns requisitos, como uma boa relação custo/benefício, estabilidade química e física, excelente capacidade de armazenamento de CO₂ e que não sejam agressivos ao meio ambiente.

A literatura científica não descreve muita coisa sobre o uso de adsorventes a base de fosfato de cálcio para uso em processos de CCS, apesar de existirem estudos que mostram o grande potencial de adsorção desse material. Nesse trabalho, o adsorvente de CO₂ utilizado é o fosfato de cálcio amorfo (ACP), um composto cerâmico produzido a partir do fosfato de cálcio, um pó cerâmico

muito comum na área de biomateriais e que possui excelente grau de biocompatibilidade, além de elevada área superficial e grande quantidade de poros em sua estrutura (AMJAD, 1998; BEN-NISSAN, 2014).

Portanto, um estudo aprofundado na forma de controlar a emissão dos gases de efeito estufa bem como o aprisionamento destas substâncias tem sido um desafio para muitos pesquisadores no mundo.

Os pesquisadores têm utilizado de modelos para estudar e compreender fenômenos relacionados à emissão de gases de efeito estufa e tem proposto formas de capturar estes gases (MAITI, et al., 2011; ROMANO, et al., 2012; NEVEUX, et al., 2013; XIN, et al., 2017).

Uma ferramenta muito utilizada para construir estes modelos estocásticos/determinísticos é a matemática. Ela constitui um conhecimento que pode auxiliar-nos na compreensão do desenvolvimento da ciência e da tecnologia, sendo muitas vezes, abalizadora e responsável pelas tomadas de decisões em torno de vários fenômenos científico-tecnológicos.

De acordo com Farraro (1984), o modelo matemático parte da idéia de que é factível estabelecer um conjunto de afirmações matemáticas que expressam uma teoria acerca de um conjunto de fenômenos. O trabalho científico caracteriza-se por uma simplificação da realidade empírica (experimental).

A modelagem tem sido aplicada em diversas áreas do conhecimento humano como forma de consolidar modelos conhecidos, bem como ampliar suas aplicações, produzindo novos saberes em áreas que são mais recentes ao conhecimento humano. Nas ciências físicas e da natureza (HALLOUN,1996), na economia (DROZDZ *et al.*, 2003), nas ciências biológicas (SALES *et al.*, 1997), na econofísica (BOTTA *et al.*, 2015) e outras áreas.

O desenvolvimento da computação tem conduzido a uma potencialização importante da simulação de modelos. A simulação geralmente começa a partir de um modelo matemático traduzido em programa que permite a sua ordenação. Essas simulações têm sido empregadas com frequência nas ciências físicas e cada vez mais no estudo de ciências que envolvam populações e seu comportamento. Em geral, são empregados programas

computacionais que podem ser utilizados para trabalhos e aplicações como no caso do SIESTA aplicado neste trabalho, que resolve as equações de Kohn-Kohn-Sham e implementa numericamente a DFT (seção 3.7).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Explicar através de um modelo computacional o processo de adsorção do dióxido de carbono (CO_2) a partir da interação físico química deste gás com a superfície do fosfato de cálcio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Simular a adsorção da molécula de CO_2 nas superfícies de fosfatos de cálcio, através da determinação das energias de ligação que promovem os fenômenos adsortivos de CO_2 nos vários sítios de menor energia.
- Calcular essas energias de ligação utilizadas no processo de adsorção usando o SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*).
- Quantificar a saturação do material adsorvente a partir da tecnologia de captura do CO_2 .

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo procuramos apresentar uma fundamentação teórica que estabeleça importantes relações entre o material sólido utilizado (Hidroxiapatita - HAp), sua estrutura cristalina (reticulado de Bravais), as zonas de Brillouin (ZB) e a superfície Fermi de elétrons livres, considerando que as ligações do gás carbônico (CO_2) ocorrem nas regiões (sítios) neste material (HAp) onde os elétrons livres permitem tais ligações.

Foi realizada uma revisão da literatura sobre as aproximações de Born-Oppenheimer (seção 3.5), aproximações de Hartree e Hartree-Fock (seção 3.6), bem como da teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory- DFT) (seção 3.7), envolvendo os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) (seção 3.7.1.1), as equações de Kohn-Sham (KS) e as correlações Coulombianas (seção 3.7.1.3). Em seguida é feita uma abordagem da aproximação da densidade local (LDA) e da aproximação gradiente generalizado (GGA) (seções 3.7.1.4 e 3.7.1.5), e da teoria do pseudopotencial (PP), que simplifica cálculos de estrutura eletrônica (seção 3.8). Por fim é utilizado o programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*), que utiliza funções de base e implementa numericamente a DFT (seção 3.9).

3.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Estrutura, num sentido mais amplo, significa a organização das partes ou dos elementos que formam um todo. Neste sentido, um cristal é correntemente definido como um sólido com seus átomos arranjados em um reticulado periódico tridimensional.

Os diversos estudos acerca da relação entre as estruturas cristalinas e os sólidos, permitem dizer que a estrutura da maioria dos sólidos é cristalina, mas nem todos os sólidos são cristalinos.

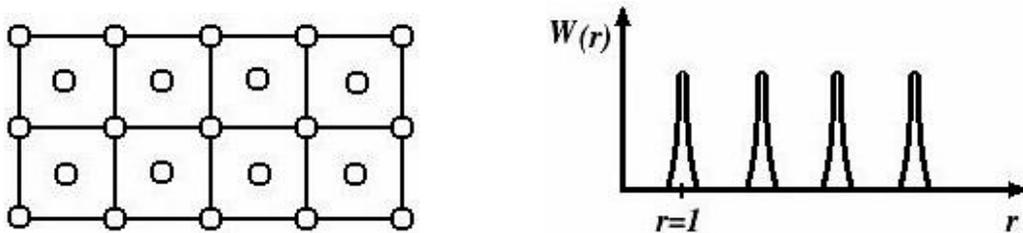
De acordo com Callister (2001), uma substância pode ser considerada cristalina quando os átomos (ou moléculas) que a constituem estão dispostos segundo uma rede tridimensional bem definida e que é repetida periodicamente

por milhões de vezes (ordem de longo alcance). Isto ocorre com todos os metais e a maior parte das cerâmicas.

Um reticulado espacial é um arranjo infinito, tridimensional, de pontos, no qual cada ponto tem a mesma vizinhança, sendo denominado ponto reticulado.

A Figura 2 representa a distribuição de átomos no espaço e sua função de probabilidade de se encontrar um átomo em função da distância $W(r)$.

Figura 2 – Representação de um sólido cristalino: à esquerda, distribuição de átomos num sólido cristalino e à direita, a probabilidade de encontrar um átomo em função da distância r .



Fonte: Adaptado de SHACKELFORD (1992)

A avaliação do grau de repetição de uma estrutura cristalina é feita a partir da célula unitária (unidade estrutural que está sendo repetida mais vezes), e o arranjo mais estável dos átomos em um cristal será aquele que minimiza a energia livre de Gibbs por unidade de volume, ou seja:

- preserva a neutralidade elétrica da ligação;
- satisfaz o caráter direcional das ligações covalentes;
- minimiza as repulsões entre íons;
- agrupa os átomos de forma mais compacta possível (empacotamento).

De acordo com Callister (2001), as características citadas acima podem definir uma estrutura cristalina.

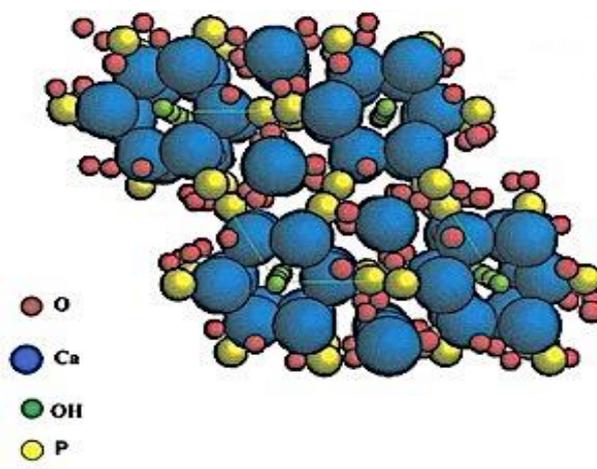
3.1.1 Reticulado de Bravais

De acordo com Shackelford (1992), Callister (2001), todas as formas de células unitárias possíveis que podem ser empilhadas e preencher totalmente o espaço tridimensional estão classificadas em sete sistemas cristalinos. Os

sistemas são: Cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico, hexagonal, monoclínico e triclínico. Eles foram classificados pelo cristalógrafo francês Auguste Bravais (1811- 1863) em quatorze reticulados cristalinos nos quais ocorrem as possibilidades de preenchimento dos sete reticulados cristalinos por átomos (Reticulados de Bravais).

Dentre os reticulados mais importantes destacamos o hexagonal compacto, por estar diretamente relacionado com o material utilizado neste trabalho, a Hidroxiapatita (HAp). O estudo das estruturas cristalinas e o conhecimento das características dos reticulados de Bravais permitem o planejamento e a compreensão das propriedades que certos materiais têm ou terão. Na Figura 3 representamos a estrutura tridimensional da Hidroxiapatita formada pelos átomos de Oxigênio (O), Cálcio (Ca), Fósforo (P) e a molécula de hidroxila (OH). A HAp consiste de um esqueleto de tetraedros do grupo (PO_4^{3-}) com dois átomos de oxigênio no plano da base e outros dois alinhados com o eixo cristalográfico. Os tetraedros do grupo (PO_4^{3-}) estão distribuídos de tal maneira que dão origem a dois tipos de canais compostos por paredes de ânions de oxigênio perpendiculares ao plano da base. O primeiro canal é ocupado por íons de Ca^{2+} , que estão localizados a 0 e $\frac{1}{2}$ do parâmetro cristalino (BIGI *et al*, 2015).

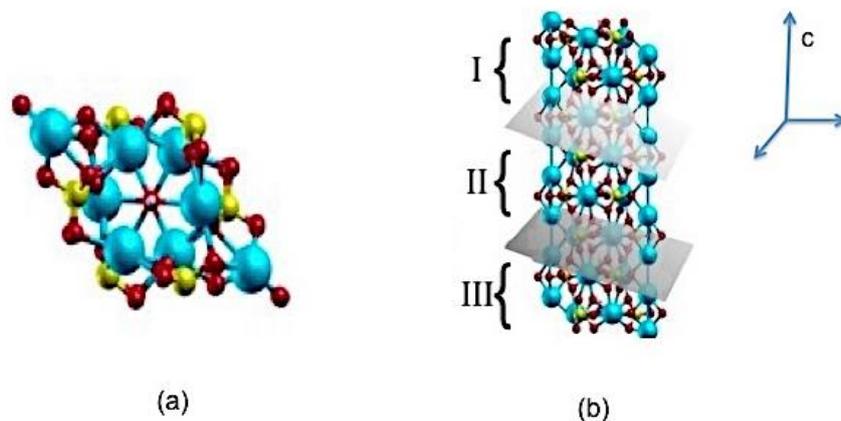
Figura 3- Estrutura cristalina da Hidroxiapatita mostrando sua composição atômica e uma estrutura hexagonal formada pelos átomos de cálcio.



Fonte: Brasil *et al* (2015).

Na Figura 4 são mostrados detalhes da célula unitária da Hidroxiapatita, (a) vista de cima (esquerda), ligações do cálcio na forma hexagonal e (b) vista lateral (direita), um cluster de várias formas hexagonais sobrepostas.

Figura 4- Detalhes da célula unitária da Hidroxiapatita mostrando, em (a) uma conformação hexagonal formada por átomos de cálcio. Em (b), vista da célula unitária com sua composição atômica e a estrutura hexagonal repetida ao longo da estrutura na posição vertical, onde foram feitos cortes no plano horizontal destacando: I e III, células para primeira ordem de interação e em II, a célula unitária.



(a) vista de cima (esquerda) e (b) vista lateral com plano de corte (direita).

Fonte: Adaptado de DE LEEUW, 2010.

Uma descoberta fundamental para o desenvolvimento das ciências dos materiais foi a Lei de Bragg (1915). Os Bragg (pai e filho) desenvolveram um método prático de utilização de difração de raios X como instrumento de análise estrutural de materiais. Deram início ao nascimento da Física do Estado Sólido.

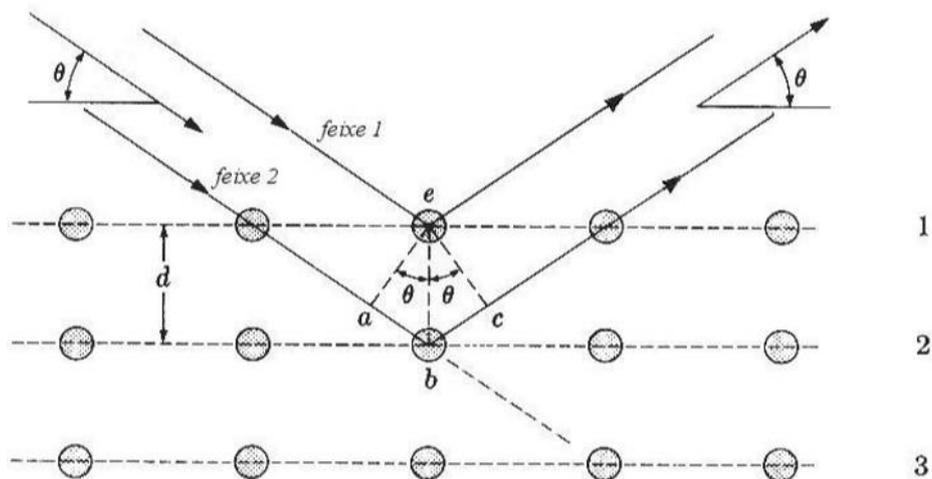
Supondo que a radiação eletromagnética é reflexiva de forma especular pelos planos cristalinos, a condição para interferência construtiva é que a diferença de caminho ótico entre dois raios seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ , tal que:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (1)$$

- d → distância entre os planos cristalinos;
- θ → ângulo entre o raio incidente e a superfície cristalina.
- n → múltiplo inteiro do comprimento de onda λ .

A lei de Bragg relaciona os ângulos de interferência construtiva com parâmetros geométricos microscópicos de cristais. A radiação incide no cristal e é refletida por cada um dos planos de átomos paralelos. Os feixes difratados se formam quando as reflexões produzem interferências construtivas (CALLISTER, 2001). A Figura 5 mostra um esquema de funcionamento da lei de Bragg.

Figura 5 – Explicação de Bragg para o fenômeno da difração. Os feixes 1 e 2 são raios incidentes sobre o plano atômico. As linhas horizontais 1, 2 e 3 representam os planos atômicos e, abc representa o caminho seguido pelos raios incidentes.



Fonte: CALLISTER (2001)

3.1.2 Importância das Superfícies e o Modelo de Laje (slab)

As superfícies são importantes tecnologicamente em muitos campos, incluindo catálises, interfaces, membranas para separação de gases e fabricação de semicondutores. É muito importante entender a geometria e a estrutura eletrônica das superfícies. Tem sido estabelecida, frequentemente, a existência de uma correlação entre a estrutura de uma superfície e sua atividade catalítica (HUDSON, 1992; SOMORJAI, 1994; FOWLER; BARTH, 1995).

Os métodos DFT tem desempenhado um importante papel na elucidação dos mecanismos das reações relevantes em metais catalíticos, zeólitas e óxidos, e levaram a melhorias nos projetos de conversores catalíticos que melhoraram sua eficácia e redução de custo (BROMMER *et al*, 1992; HENDERSON *et al*, 1999; SCHNEIDER *et al*, 2001).

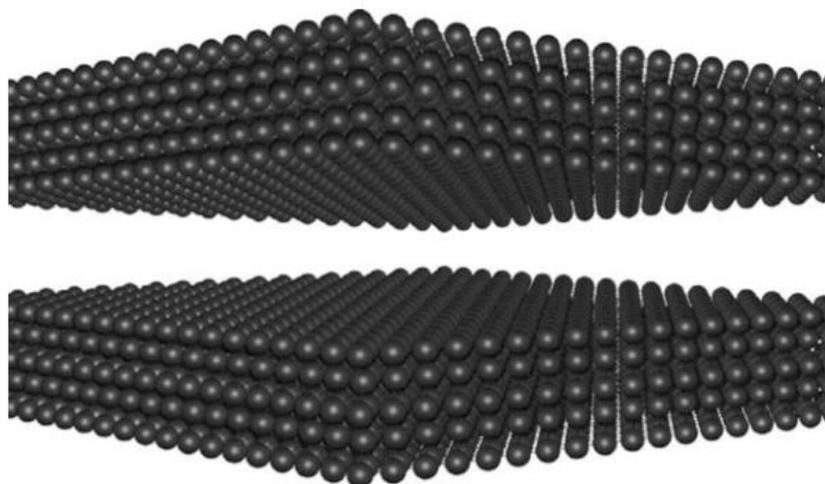
Experimentos em ciência de superfície e DFT (Density Functional Theory) frequentemente são usados como parceiros em projetos bem sucedidos para determinação da estrutura da superfície de metais, óxidos de metais, nanopartículas, carbonetos e sulfetos (FOWLER; BARTH, 1995; LEE *et al*, 2016; WATANABE *et al*, 2018).

Pretendendo estudar uma superfície, um modelo ideal seria um pedaço do material que é infinito em duas dimensões, mas finito ao longo da superfície normal. Embora pareça vantajoso usar este modelo, é mais comum utilizar para estudo um modelo cujo código implementado aplica condições de contorno periódicas nas três dimensões (x, y, z).

Esta ideia é utilizada numa super célula contendo átomos somente ao longo de uma fração da direção vertical. Os átomos na parte inferior da super célula preenchem-na inteiramente nas direções x e y, porém um espaço vazio de átomos é deixado na parte superior da super célula, abrindo espaço para uma superfície onde será estudado o fenômeno de adsorção.

Este modelo é denominado de modelo de laje (slab), quando a super célula é repetida em todas as três dimensões (x, y, z), definindo uma série de lajes/placas empilhadas de material sólido, separadas por espaços vazios, como na Figura 6. O espaço vazio entre as duas lajes, nesta figura, é o espaço de vácuo.

Figura 6 – Vista de um modelo de laje de cinco camadas superiores e cinco camadas inferiores de átomos de uma superfície, com espaço de vácuo entre elas. Na direção x e y são repetidas vinte vezes e na direção z, duas vezes.



Fonte: SHOLL (2009).

3.2 ZONAS DE BRILLOUIN

De acordo com Andrew *et al.* (2017), um aspecto fundamental de todo código de modelagem de estrutura eletrônica usado por cientistas de materiais é o conceito da zona de Brillouin (ZB).

Durante a década de 1930, enquanto os cientistas aplicavam a mecânica quântica no estudo de elétrons em um potencial periódico com a finalidade de calcular várias propriedades dos materiais, Brillouin (1930), fez uma importante contribuição formulando regiões geométricas do espaço de momentos, conhecidas como espaço recíproco. Estas zonas de Brillouin fornecem um meio de determinar as energias eletrônicas e as funções de ondas para um cristal em cada ponto do espaço recíproco, considerando apenas os pontos dentro da primeira zona. A ordem superior da zona de Brillouin também desempenha um papel em outras propriedades físicas.

Para definir a zona de Brillouin, precisamos definir primeiro a rede recíproca. O conjunto de todos os vetores de ondas \vec{K} que produzem ondas planas com a

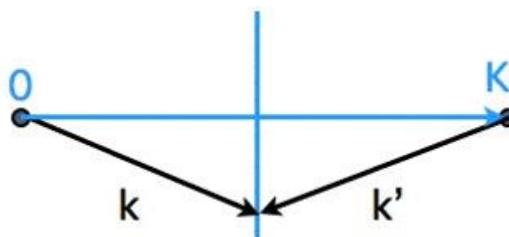
periodicidade de uma determinada rede de Bravais é conhecido como sua rede recíproca. Analiticamente, \vec{K} pertence à rede recíproca de uma rede de Bravais dos pontos R, desde que a relação,

$$e^{\vec{k} \cdot (r+R)} = e^{\vec{k} \cdot r} \quad (2)$$

onde $e^{\vec{k} \cdot r}$ representa uma onda plana.

De acordo com Coles e Caplin (1976), uma zona de Brillouin é uma escolha particular da célula unitária da rede recíproca, também definida como a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca. É construída como um conjunto de pontos alinhados pelos planos de Bragg, planos estes perpendiculares às linhas de conexão da origem a cada ponto da rede, e passando pelo ponto médio, como na Figura 7.

Figura 7 – Plano de Bragg



Fonte: Adaptado do DICIONÁRIO DE CRISTALOGRAFIA (2017)

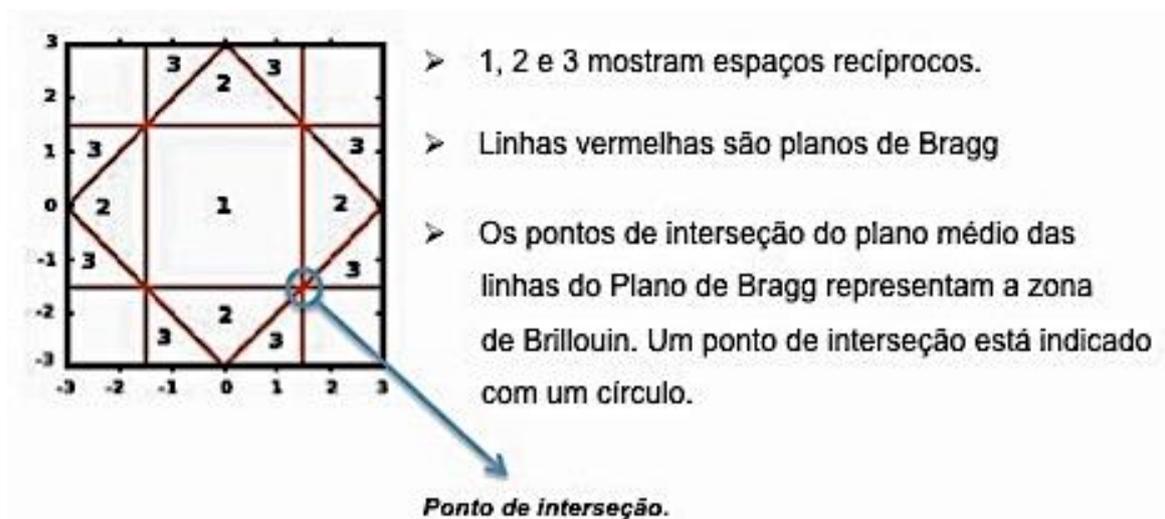
De forma alternativa, pode ser definido como o conjunto de pontos mais próximos da origem ($k=0$), do que para qualquer outro ponto da rede recíproca. Todo o espaço recíproco pode ser coberto sem sobreposição com cópias dessa zona de Brillouin (Figura 8).

Para redes com alta simetria, algumas vezes é introduzida a noção de n-ésima zona de Brillouin. Este é o conjunto do plano de Bragg perpendicular, e que atravessa o ponto médio da linha que liga a origem e K. Partículas no potencial cristalino são espalhadas elasticamente do vetor de onda k ao vetor de onda $k' = k - K$ (ver Figura 7).

Os pontos atingem uma linha reta da origem, passando através de $(n-1)$ planos de Bragg. Dessa forma, a zona de Brillouin definida acima é a primeira zona de

Brillouin. A n -ésima zona de Brillouin é uma concha (casca) em torno das zonas de Brillouin mais baixas, e sua forma se torna mais complicada para valores de n mais elevados. A Figura 8 representa até a 3ª zona de Brillouin para uma rede quadrada bidimensional. As linhas vermelhas são planos de Bragg.

Figura 8- Zona de Brillouin de uma célula hexagonal



Fonte: Adaptado de Andrew *et al.* (2017)

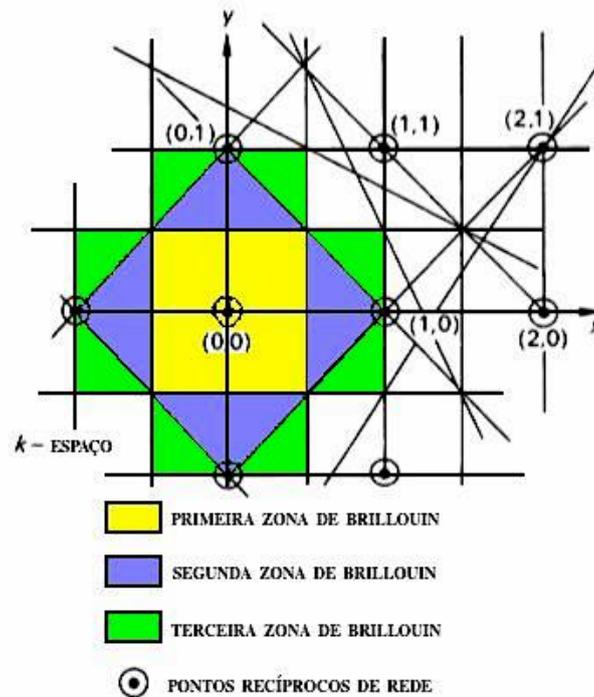
Os vetores na zona de Brillouin ou em seus limites caracterizam estados em um sistema com periodicidade de rede, como exemplo, estados de fónons ou elétrons. Os estados não são equivalentes se pertencem a diferentes vetores em uma célula unitária da rede recíproca, sendo neste caso, não necessariamente a zona de Brillouin.

Especialmente para sistemas de baixa simetria, as zonas de Brillouin são às vezes difíceis de visualizar, e outra opção (escolha) de célula unitária pode ser útil, por exemplo, o paralelepípedo abrangido pelos vetores de base.

Ainda de acordo com Coles e Caplin (1976), Andrew *et al.*(2017), o limite da zona de Brillouin consiste em pedaços do plano de Bragg. Uma vez que dois pontos no limite podem diferir por um vetor da rede recíproca, apenas uma parte do limite pode ser usada para caracterização de estados. Não há uma regra simples para essa escolha. Andrew *et al.* (2017) usaram um algoritmo de classificação para construir uma visualização da primeira zona de Brillouin. A

Figura 9 representa zonas de Brillouin para uma rede quadrada bidimensional com os pontos de rede recíprocos. Os eixos x e y não são os limites da zona de Brillouin.

Figura 9 – Zonas de Brillouin de rede quadrada bidimensional.



Fonte: Adaptado de COLES E CAPLIN (1976)

Coles e Caplin (1976) puderam comparar a capacidade das zonas de Brillouin com o número de estados a ser ocupados pelos elétrons de condução obtendo o volume da zona de Brillouin (Ω_{ZB}) de equação,

$$\Omega_{ZB} = \frac{2\pi^3}{V} \quad (3)$$

onde V é o volume da célula unitária do espaço real.

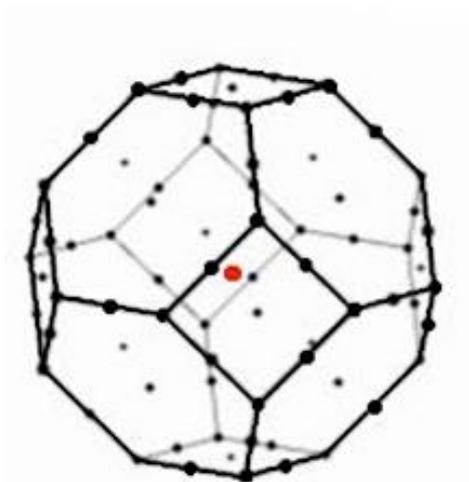
Observando que no k -espaço cada k -estado tem associado a ele um volume onde, depois de feitas as devidas correções para condições de contorno, considerando um cubo macroscópico de lado L , o número de estados na zona é $\frac{L^3}{V}$, resultando que o número de k -estados em uma zona de Brillouin é igual ao número de células unitárias do espaço real na amostra macroscópica.

Uma definição útil de um metal é que, em um metal, a zona de Brillouin pode ser dividida em regiões que são ocupadas e regiões não ocupadas por elétrons. A superfície no espaço k que separa estas duas regiões é a superfície de Fermi.

Andrew *et al.* (2017) usaram o software XCrySDen (KOKALJ, 2003) para visualizar a primeira zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada do espaço real. Para isto, utilizaram um programa de computador escrito em BASIC que calcula a zona de Brillouin e o círculo de Fermi para qualquer rede bidimensional, desde que sejam dados os vetores abrangentes e o número de elétrons por célula unitária como entrada.

A Figura 10 mostra a primeira zona de Brillouin obtida para visualização pela ferramenta computacional XCrySDen.

Figura 10 – Primeira zona de Brillouin para rede cúbica de face centrada do espaço real produzida com XCrySDen.



Fonte: ANDREW *et al.* (2017)

O programa gerou pontos de rede recíprocos, dois pontos de cada bisetor perpendicular e o raio de Fermi. Com estes dados foi possível definir os limites da zona de Brillouin que podia ser plotada.

3.3 A SUPERFÍCIE FERMI DE ELÉTRONS LIVRES

A Superfície de Fermi é a interface abstrata que define as energias permitidas de elétrons em um sólido. Esta teoria é baseada numa estatística de interação dos elétrons. As superfícies de Fermi são importantes para caracterizar e prever as propriedades térmicas, elétricas, magnéticas e ópticas de metais cristalinos e semicondutores, inclusive as propriedades de supercondutividade (XIXIAO *et al.*, 2016).

As superfícies de Fermi estão intimamente relacionadas com a rede atômica, que é a característica subjacente de todos os sólidos cristalinos e a teoria da banda de energia, que descreve como os elétrons são distribuídos em tais materiais (LUTTINGER; WARD, 1960; OSHIKAWA, 2000).

De acordo com a teoria das bandas (COLES, 1976), os elétrons estão em uma posição determinada dentro de bandas de valência, onde estão ligados à posição, ou bandas de condução em maior energia, onde são livres para se moverem. Cada elétron possui uma energia específica dentro de uma banda, que pode estar relacionada ao seu momento. Entretanto, à temperatura do zero absoluto (-273,15 °C), a energia não pode exceder um valor determinado da energia de Fermi, que divide os estados eletrônicos permitidos, daqueles que não podem ser ocupados (não permitidos). Para representar a situação descrita acima, os físicos imaginam um "espaço de momento" tridimensional abstrato, onde os eixos de coordenadas são as componentes x, y e z do momento. Assim, a energia de Fermi define um volume no espaço de momento cuja superfície - a superfície de Fermi - separa os orbitais não preenchidos dos orbitais preenchidos (no zero absoluto), dentro do volume (COLES, 1976; KITTEL, 2004).

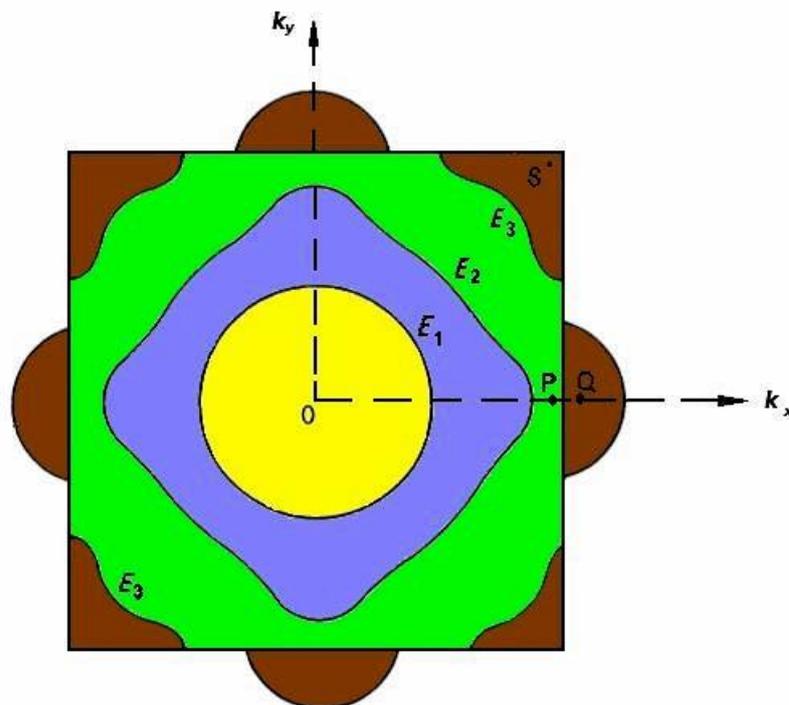
A teoria de Landau (Landau,1957) afirma que as quasipartículas são bem definidas somente perto da superfície Fermi e, suficientemente longe dela, elas deixam de ocorrer. Essa teoria descreve as propriedades dos sistemas eletrônicos somente para baixas temperaturas, quando apenas um pequeno número de excitações perto do nível de Fermi é criado termicamente. Essas

excitações térmicas são pares neutros de quasielétrons criados acima e abaixo da superfície Fermi (KUKUSHKIN; SCHMULT, 2015).

Coles (1976) observou que não importa quão fraca seja a interação entre elétrons e íons, a periodicidade das redes permite que a reflexão de Bragg dos estados nos limites da zona de Brillouin ocorra. O tamanho dos desvios do comportamento dos elétrons livres em outro lugar dependerá das forças de interação. O modelo de elétron quase livre de um metal foi desenvolvido para o caso de interação eletromagnética de baixa intensidade, no sentido de que desvios da banda de elétrons livres são, em toda parte, comparados à energia cinética, ou equivalentemente, a superfície de Fermi sofre distorções devido às diferentes densidades dos elétrons internos e os externos à zona de Brillouin.

A densidade resultante da curva de estados é a soma daqueles de dentro e de fora da zona de Brillouin e não será tão diferente da densidade dos elétrons livres. A energia constante resultante da superfície para $E_Q < E < E_R$ terá dois grupos de camadas: aquelas dentro da zona de Brillouin (P) e aquelas fora da zona de Brillouin (Q) (ver Figura 11).

Figura 11 – Superfície de Fermi.



Fonte: Adaptado de COLES (1976)

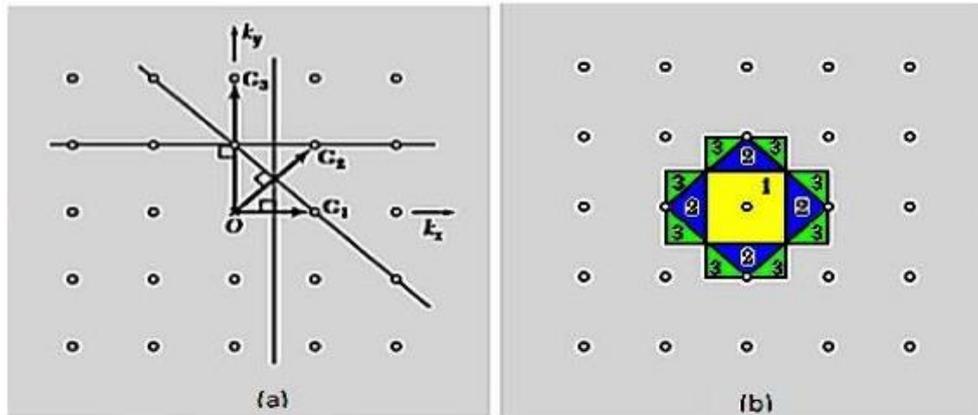
Assim, o modelo de elétrons livres funciona bem para alguns metais monovalentes, porque para pequenos gaps de energia da zona de Brillouin a superfície de Fermi pode permanecer esférica, e gaps bastante grandes são exigidos se aquela superfície é para tocar as faces da zona em estruturas (C.C.C.) ou (C.F.C.).

Várias técnicas experimentais são usadas para determinar a superfície de Fermi em um dado material (COLES, 1976; KITTEL, 2004), por exemplo, medições do comportamento eletrônico em um campo magnético. A forma da superfície de Fermi reflete a disposição dos átomos dentro de um sólido e, portanto, é um guia para as propriedades do material. Em alguns metais, como o sódio e o potássio, a superfície de Fermi é aproximadamente esférica (uma esfera de Fermi), o que indica que os elétrons se comportam de forma semelhante para qualquer direção de movimento. Outros materiais como o alumínio e o chumbo, possuem superfícies de Fermi que assumem formas intrincadas. As propriedades elétricas do metal são determinadas pela forma da superfície de Fermi, devida a mudanças na ocupação de estados perto da superfície de Fermi. Estudos sobre a evolução da superfície Fermi de elétrons com dopagem em materiais cobaltados tem sido realizados com objetivo de avaliar novas propriedades, inclusive de supercondutividade (XIXIAO *et al.*, 2016).

Em todos os casos, o comportamento dinâmico dos elétrons que residem em/ ou perto da superfície de Fermi é crucial na determinação de propriedades elétricas, magnéticas e outras, e como eles dependem da direção dentro do cristal, pois em temperaturas acima do zero absoluto esses elétrons são elevados acima da energia de Fermi e torna-se livre para se mudar.

A construção de uma superfície Fermi (COLES, 1976; KITTEL, 2004) mostra sua conexão com as zonas de Brillouin e a relevância dos elétrons livres. Consideramos na Figura 12 a análise para uma rede quadrada.

Figura 12 – Construção no k- espaço das primeiras três zonas de Brillouin de uma rede quadrada. Em (a), conjunto de pontos que formam a rede recíproca no espaço dos vetores de onda (espaço recíproco ou espaço K).



Os pontos G_1 , G_2 e G_3 da Figura (a) formam as zonas de Brillouin 1 (amarelo), 2 (azul) e 3 (verde), respectivamente em (b).

Fonte: Adaptado de KITTEL (2004)

A equação dos limites da zona é dada por,

$$2k \cdot G + G^2 = 0 \quad (4)$$

sendo $G = (2\pi/a)$, e é satisfeita se k termina no plano normal para G , no ponto médio de G . A primeira zona de Brillouin da rede quadrada é a área cercada pelos bissetores perpendiculares de G_1 e dos três vetores de rede reciprocamente equivalentes por simetria a G_1 na Figura 12(a).

A segunda zona é construída a partir de G_2 e os três vetores equivalentes a ele por simetria, e similarmente para a terceira zona. As peças da segunda e terceira zonas estão desenhadas na Figura 12(b).

Para determinar os limites de algumas zonas, temos que considerar conjuntos de vários vetores de rede recíprocos não equivalentes. Assim, os limites da seção 3a da terceira zona são formados a partir dos bissetores perpendiculares de três G 's, ou seja, $(2\pi/a)k_x$; $(4\pi/a)k_y$; e $(2\pi/a)(k_x + k_y)$.

Uma construção mais detalhada da superfície Fermi é apresentada no APÊNDICE A.

3.4 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

As propriedades dos átomos, moléculas ou sólidos são completamente determinadas pela mecânica quântica quando encontramos a solução da equação de Schrödinger para a função de onda, o que constitui um problema quântico de muitos corpos. Na mecânica quântica, o estado de um sistema é definido por uma função matemática denominada função de onda. Esta é uma função das coordenadas das partículas do sistema e também é uma função do tempo. Como o conceito da função de onda foi primeiro atribuído a Erwin Schrödinger, tornou-se conhecida como equação de Schrödinger dependente do tempo. Para um sistema composto de um elétron e um núcleo, a equação de Schrödinger dependente do tempo é:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (5)$$

onde μ é a massa reduzida do elétron dada por $\mu = \frac{mM}{m+M}$ sendo m a massa real do elétron e M a massa real do núcleo, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ onde h é a constante de Planck e considerando que $V(r, t) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r}$, onde q é a carga do elétron, Q é a carga do núcleo, r é a distância elétron-núcleo. A equação (5) é um ponto de partida para o estudo das propriedades de átomos multieletrônicos.

A equação de Schrödinger para um sistema composto por um número arbitrário de elétrons e núcleos pode ser representada de forma geral por

$$\hat{H}\Psi(r_i, R_i, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (6)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano (soma dos operadores da energia cinética e das interações Coulombianas dos elétrons e dos núcleos), Ψ é uma função de todas as coordenadas eletrônicas e nucleares $\Psi(r_i, R_i, t)$ denotadas por r_i e R_i , respectivamente (FENG; ZHANG, 2017).

Se \hat{H} é independente do tempo, podemos utilizar uma separação de variáveis para obter a equação de Schrödinger independente do tempo, levando à

$\hat{H}\psi = E\psi$, que tem a forma de uma equação de autovalor na qual a função de onda é a autofunção e a energia total do sistema é o autovalor.

A separação de variáveis não se fará em coordenadas retangulares porque o próprio potencial não pode se separar em termos, cada um envolvendo uma única dessas coordenadas. Para isso utilizou-se as coordenadas esféricas polares. A mudança de coordenadas é útil porque permite encontrar soluções para a equação de Schrödinger independente do tempo. Os detalhes da transformação de coordenadas são apresentados no APÊNDICE E.

Devido ao caráter quântico do processo de adsorção, a modelagem computacional do processo deve levar em consideração a equação de Schrödinger. Porém encontramos dificuldades na resolução desta equação para sólidos ou moléculas por causa das interações repulsivas entre os elétrons. Para tanto se faz necessário uma abordagem sobre os métodos de aproximação que tornam possível o tratamento de sistemas quânticos de muitos corpos, especificamente, muitos elétrons. Para um sistema quântico de muitos corpos, a busca da solução da equação de Schrödinger acima exige um conjunto de aproximações (SPRENGEL *et al.*, 2017) .

Até os anos 1960 o nível das aproximações permitia que os cálculos fornecessem apenas informações qualitativas e não informações quantitativas. O uso de computadores tornou possível fazer cálculos mais precisos da função de onda molecular de modo a fornecerem informações quantitativas mais confiáveis em muitos casos.

O operador Hamiltoniano para uma molécula é,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (7)$$

onde, \hat{T}_N e \hat{T}_e são os operadores de energia cinética para os núcleos e para os elétrons, respectivamente, \hat{V}_{NN} é a energia potencial de repulsão entre os núcleos, \hat{V}_{Ne} é a energia potencial de atração entre os elétrons e o núcleo, e \hat{V}_{ee} é a energia potencial de repulsão entre os elétrons.

Para observar a dificuldade de resolução da equação de Schrödinger para moléculas, exemplificamos o operador Hamiltoniano para uma molécula diatômica, no caso a molécula de H₂, de maneira formal:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{N1}}\nabla_{N1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{N2}}\nabla_{N2}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 + \frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\epsilon_0R_{12}} - \frac{Z_1e^2}{4\pi\epsilon_0R_1} - \frac{Z_2e^2}{4\pi\epsilon_0R_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0R'_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0R'_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r_{12}}$$

sendo,

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \text{ é o operador Laplaciano,}$$

R_1 a distância entre o núcleo1 e o elétron 1,

R_2 a distância entre o núcleo 2 e o elétron 2,

R'_1 a distância entre o núcleo 2 e o elétron 1,

R'_2 a distância entre o núcleo 1 e o elétron 2,

R_{12} a distância entre o núcleo 1 e o núcleo 2,

r_{12} a distância entre o elétron 1 e o elétron 2.

Assim, a equação molecular de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ é extremamente complicada e é quase impossível obter uma solução exata, mesmo para moléculas pequenas. Para moléculas muito grandes a dificuldade seria extrema.

3.5 A APROXIMAÇÃO DE BORN- OPPENHEIMER

Uma aproximação básica para aplicação da mecânica quântica a moléculas é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática. Essa aproximação considera que os núcleos, por terem massa muito maior, se movem bem mais lentamente que os elétrons. A separação do movimento eletrônico do movimento nuclear forma a base de quase todo estudo da mecânica quântica de moléculas e sólidos (GIDOPOULOS; GROSS, 2014; WALTON *et al.*, 2015).

Assume-se uma configuração fixa dos núcleos e, para tal configuração, resolve-se uma equação de Schrödinger eletrônica para achar a energia eletrônica molecular e a função de onda. A configuração nuclear que corresponde ao valor mínimo da energia eletrônica é a geometria de equilíbrio da molécula. Assim, após desconsiderar a energia cinética dos núcleos, o Hamiltoniano \hat{H} será dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{eletrons} + \hat{V}_{NN}, \quad (8)$$

onde,

$\hat{H}_{eletrons} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$ é o Hamiltoniano eletrônico. O termo devido à repulsão núcleo-núcleo (\hat{V}_{NN}) pode ser agora considerado uma constante que é acrescentada ao Hamiltoniano eletrônico.

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer pode-se resolver o problema do Hamiltoniano eletrônico que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos fixos:

$$\hat{H}_{eletro} \varphi_{eletro}(r_i; R_\alpha) = E_{eletro} \varphi_{eletro}(r_i; R_\alpha). \quad (9)$$

A função $\varphi_{eletro}(r_i, R_\alpha)$, que descreve o movimento eletrônico, depende de forma explícita das coordenadas eletrônicas (r_i) e parametricamente das coordenadas (R_α). A energia eletrônica também terá uma dependência das coordenadas nucleares ($E_{eletro}(R_\alpha)$).

A partir desse ponto do texto, serão utilizadas unidades atômicas ao invés de unidades do Sistema Internacional. A energia total do sistema para núcleos fixos é dada por:

$$E_{total} = E_{eletro} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (10)$$

Sendo α e β os núcleos, e R_α, R_β as distâncias destes núcleos.

É possível utilizar técnicas computacionais que propiciam soluções numéricas detalhadas e confiáveis para as funções de onda e para as energias eletrônicas (DIESTLER *et al.*, 2013).

3.6 APROXIMAÇÃO DE HARTREE E APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

3.6.1 O Princípio variacional

O princípio variacional tornou-se de grande importância prática (PLAKHUTIN, 2014; ZHOU, 2016). Ele permite concluir que a energia de uma autofunção aproximada é sempre mais alta que a exata. Quanto menor a energia, “melhor” a função de onda. Assim, a base do método variacional é testar uma função de onda normalizada φ que depende de certos parâmetros, e variar esses parâmetros até que $\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$ seja mínimo. Portanto, o valor mínimo de $\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$ será a energia estimada do estado fundamental.

A técnica variacional é aplicada para obter as equações de Hartree e Hartree-Fock. Os métodos variacionais têm sido amplamente aplicados em cálculos da mecânica quântica (MORZAN *et al.*, 2014). Um procedimento variacional também é usado com a teoria do funcional da densidade para desenvolver as equações de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965; GONIS; DANE, 2017). Um desenvolvimento do princípio variacional é apresentado no APÊNDICE B.

O princípio variacional de Rayleigh-Ritz para energia do estado fundamental é o ponto de partida de muitos cálculos e aproximações em mecânica quântica e química quântica de átomos e moléculas. Este princípio afirma que o valor esperado de H em qualquer estado $|\psi\rangle$ é sempre maior ou igual à energia do estado fundamental, E_0 (KUZEMSKY, 2015):

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (11)$$

O método variacional permite fazer uma estimativa dos níveis de energia usando uma função de onda de teste ψ_T , tal que:

$$E_T = \frac{\int \psi_T^* H \psi_T d^3r}{\int \psi_T^* \psi_T d^3r} \quad (12)$$

O estado fundamental E_0 dá a energia mais baixa possível que o sistema pode ter. Por isso, para a aproximação da energia do estado fundamental, será

necessário minimizar o valor esperado da energia com relação à função de onda de teste.

3.6.2 O Método de Hartree

Para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para átomos multieletrônicos, deve-se levar em consideração as interações Coulombianas entre cada elétron e todos os outros elétrons no átomo.

Uma aproximação inicial que pode ser feita é considerar que cada elétron se move no campo médio gerado pelos outros elétrons e pelos núcleos. Isso permite transformar a equação inicial de N elétrons em N equações de um elétron.

Em cada equação de um elétron existem múltiplas autofunções, o que define um conjunto de spin orbitais. Cada elétron se move independentemente em um potencial resultante $V(r)$. Este potencial é a soma do potencial de Coulomb atrativo devido ao núcleo, com um potencial repulsivo, o qual representa o efeito médio das interações Coulombianas repulsivas entre um elétron e seus vizinhos.

Nesse caso, as autofunções podem ser um produto de N funções, cada uma função de coordenadas de apenas um elétron. Esta proposição é chamada de solução tentativa de Hartree, e é dada pelo produto de Hartree das funções de onda de um elétron:

$$\Psi(x_1 \dots x_n) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_n(x_n) \quad (13)$$

assumindo que φ esteja normalizada, mas não necessariamente ortogonal.

A autofunção total para o átomo é composta pelo produto das N autofunções que descrevem os elétrons independentes. O método se torna limitado porque não são usadas autofunções totais antissimétricas, como necessário segundo o princípio da antisimetria.

3.6.3 O Método de Hartree-Fock

A obtenção das equações de Hartree-Fock é semelhante à obtenção das equações de Hartree. A diferença entre os dois métodos está na forma da função de onda de teste que é usada. O produto de Hartree não satisfaz o princípio da antissimetria. Podemos obter as funções de onda antissimétricas utilizando o determinante de Slater, o que nos leva ao método de Hartree-Fock (LITSAREV; IVANOV, 2010; ANDRADE *et al.*, 2017).

Para um sistema de N elétrons, a função de onda antissimetrizada é dada por:

$$\varphi^S(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(x_1) & \varphi_j(x_1) & \dots & \varphi_k(x_1) \\ \varphi_i(x_2) & \varphi_j(x_2) & \dots & \varphi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(x_N) & \varphi_j(x_N) & \dots & \varphi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Em que, $\varphi_i(x_j)$ são “spin orbitais”, (produto de uma função da posição $\psi_i^\sigma(r_j)$ e uma função da variável de spin $\alpha_i(\sigma_j)$).

O determinante de Slater descreve N elétrons ocupando N spins orbitais ($\varphi_i, \varphi_j, \dots, \varphi_k$) sem especificar qual elétron está situado em qual orbital. As linhas são formadas pelos elétrons e as colunas são formadas pelos spins orbitais. O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normaliza $\varphi(x_1, \dots, x_N)$ quando os spins orbitais formam um conjunto ortonormal:

$$\int \varphi_i^*(X) \varphi_j(X) = \delta_{ij} \quad (15)$$

As condições para otimizar uma função de onda dada pelo determinante de Slater foi obtida por Slater, e independentemente por Fock (BLINDER, 1965), aplicando o princípio variacional (APÊNDICE B). As funções spins orbitais otimizadas preveem soluções de um conjunto de N equações diferenciais semelhantes às equações de Hartree. Estas equações são as equações de Hartree-Fock (PLAKHUTIN, 2014).

Os orbitais de Hartree-Fock, φ_i , de uma molécula devem ser encontrados resolvendo as equações de Hartree-Fock,

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (16)$$

\hat{F} é chamado de operador de Fock e cada um dos orbitais φ é uma função de três coordenadas espaciais. ε_i é a energia do orbital i . O operador de Hartree-Fock é peculiar e sua forma depende das autofunções φ_i . Da mesma forma que cada orbital espacial em (17) é uma função de três coordenadas espaciais de um único elétron, o operador \hat{F} de Hartree-Fock contém as coordenadas de um único elétron e as derivadas com relação àquelas coordenadas.

Para resolver $\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$, utiliza-se de um método iterativo, que começa com um palpite para o orbital φ_i , que permite calcular o palpite inicial para \hat{F} . Usa-se a estimativa inicial de \hat{F} para resolver a equação (16) para um conjunto de orbitais melhorados e então, estes orbitais são usados para calcular um \hat{F} melhorado que é usado para obter orbitais melhorados e assim por diante até que não haja nenhuma mudança significativa na iteração dos orbitais.

Uma função de onda de Hartree-Fock é uma função variacional em que os parâmetros de uma função tentativa são os melhores possíveis.

Para resolver a equação $\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$ para os orbitais de Hartree-Fock de um átomo ou molécula com muitos elétrons, exige-se uma grande quantidade de computação.

Ainda comparando os dois métodos, no método de Hartree os elétrons se movem em um campo que depende somente da distribuição média das cargas de todos os outros elétrons. No método de Hartree-Fock, as únicas correlações incluídas são aquelas que surgem por causa do “buraco” de Fermi, e são simplesmente devido o fato do princípio de Pauli não admitir que dois elétrons com spins $\frac{1}{2}$ ($\uparrow\uparrow$) ocupem as mesmas coordenadas espaciais (mesmo orbital).

Na aproximação de Hartree-Fock, se o Hamiltoniano é independente de spin, é possível escrever a energia total do sistema eletrônico na forma (MARTIN, 2005):

$$\langle \varphi^S | \hat{H} | \varphi^S \rangle = T + V_{ext} + V_H + V_x \quad (17)$$

onde,

$T = \sum_{i,\sigma} \int d^3r \psi_i^{\sigma*}(r) [-\frac{1}{2} \nabla^2] \psi_i^\sigma(r)$, é a energia cinética;

$V_{ext} = \int d^3r n(r) V_{ext}(r)$, é o potencial externo agindo nos elétrons;

$n(r) = \sum_{i,\sigma} |\psi_i^\sigma(r)|^2$, é a densidade eletrônica;

$V_H = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}$, é a energia eletrostática dos elétrons do potencial de Hartree;

$V_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \iint d^3r d^3r' \frac{\psi_i^{\sigma*}(r) \psi_j^{\sigma*}(r') \psi_i^\sigma(r')}{|r-r'|}$, é a energia de troca. Ela não possui um análogo clássico, pois surge da permutação do determinante de Slater.

O método de Hartree-Fock não dá a solução exata da equação de Schrödinger para N elétrons. Apenas apresenta a melhor solução quando o determinante de Slater é tomado como função de onda total. Sua implementação é feita através da técnica introduzida por Roothaan (ROOTHAAN, 1951; ANDRADE *et al.*, 2017).

Há um erro na aproximação de Hartree-Fock conhecido como “correlação”, porque o efeito de correlação entre os elétrons é perdido.

O determinante de Slater incorpora a correlação de troca, significando que o movimento de dois elétrons com spins up e down é correlacionado; porém, como o movimento dos elétrons com spins opostos ($\uparrow\downarrow$) permanece não correlacionado, a função dada pelo determinante de Slater é chamada de não correlacionada.

Para obtenção da correlação, é feita uma expansão do tipo:

$$|\varphi\rangle = C_0 |\psi_0\rangle + \sum_r C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a<b} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c, r<s<t} C_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (18)$$

onde $|\psi_a^r\rangle, |\psi_{ab}^{rs}\rangle, |\psi_{abc}^{rst}\rangle, \dots$, são determinantes de Slater baseados no determinante usado na aproximação de Hartree-Fock $|\psi_0\rangle$, porém substituindo um ou mais orbitais ocupados (índices a, b, c, ...) por orbitais virtuais desocupados (índices r, s, t, ...) (SZABO; OSTLUND, 1996). Supõe-se dessa

forma, ser possível determinar a energia total exata do sistema, utilizando-se o princípio variacional e a função de onda.

Obtemos a energia de correlação fazendo a diferença entre a energia total exata do sistema e a energia total obtida pelo método de Hartree-Fock. Cada $|\psi_i\rangle$ pode ser definido especificando uma “configuração” de spin orbitais. Este procedimento é conhecido como Interação de Configuração (CI).

A solução para o problema de muitos corpos na aproximação CI é obtida utilizando a equação (18), que pode ser truncada em algum termo, como função tentativa, no método variacional. Este procedimento tem um problema de elevado custo computacional, por isso só é utilizado para sistemas muito simples (LITSAREV; IVANOV, 2010).

3.7 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um formalismo utilizado na descrição dos estados fundamentais da matéria. Dentro de suas vantagens, há a inclusão de um menor esforço computacional e a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica (mesmo que seja de forma aproximada), de fundamental importância no cálculo de determinadas propriedades.

A teoria de Thomas e Fermi na década de 20 foi precursora do formalismo DFT. No método original de Thomas-Fermi, a energia cinética do sistema é aproximada como um funcional explícito da densidade com a suposição de elétrons não interagentes através do conceito de aproximação da densidade local (LDA), abordada na seção 3.7.1. Thomas e também Fermi omitiram a troca e correlação entre os elétrons. Não incluíram as contribuições de natureza quântica às interações elétron-elétron e elétron-núcleo.

Dirac, em 1930, desenvolveu a aproximação local para troca (de caráter quântico), entre elétrons. A ideia consistiu em aproximar a energia de troca a partir de um sistema homogêneo de elétrons independentes. Na mesma época (1930), surgiu a teoria de Hartree-Fock que incluiu a interação de troca. A equação de energia obtida por Dirac é:

$$E_{xc}^D[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(r)^{4/3} d^3r \quad (19)$$

Ajustada à equação de Thomas-Fermi, a energia segundo a aproximação de Thomas-Fermi-Dirac é dada por (MARTIN, 2005; FANG; ENGLERT, 2011):

$$E_{TFD}[n] = T + V_{ext} + V_H + E_{xc}^D \quad (20)$$

onde,

$T = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n(r)^{5/3} d^3r$, é a aproximação local para energia cinética;

$V_{ext} = \int n(r)v_{ext}(r) d^3r$, é a contribuição da interação entre os elétrons e um campo externo (campo nuclear);

$V_H = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'$, é a energia de Hartree (interações repulsivas entre os elétrons do sistema); sendo n a densidade eletrônica, r a coordenada espacial e r' é a variável de integração (percorre todas as regiões de carga para levar em conta as interações da partícula no ponto r);

3.7.1 Aproximação do Funcional da Densidade

A aproximação do funcional da densidade fornece outro ponto de partida no tratamento de sistemas de vários corpos, fornecendo uma forma melhor de formular as correlações de elétrons, pelo menos para propriedades no estado fundamental (FRANÇA *et al.*, 2017). Pode-se considerar que a teoria do funcional da densidade é uma generalização do método de Thomas-Fermi, e por isso ela é considerada parte do Modelo Padrão para sólidos periódicos.

A DFT pode ser dividida em duas partes. A primeira parte, sobre a qual toda a teoria é baseada, origina-se de um teorema básico de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964). O teorema reduz a solução do estado fundamental de muitos corpos, para a solução computacional de uma partícula. Para isso, ele usa a densidade eletrônica que depende apenas de três coordenadas (x, y, z), substituindo a *função de onda* de $3N$ coordenadas (sendo N o número de elétrons). Isto torna aplicável a equação de Schrödinger, minimizando os cálculos. A densidade eletrônica contém todas as informações

necessárias. Por isso, em princípio, esta equação contém o potencial, a correlação e troca de Hartree.

Na prática, uma aproximação se faz necessária para tornar um problema tratável, que é a segunda parte da DFT. A aproximação mais comum é conhecida como *aproximação da densidade local (LDA)* e envolve o tratamento do potencial efetivo em um ponto como dependendo da densidade eletrônica da mesma forma como seria para um gás de elétrons neutralizado por uma carga de fundo uniforme. A abordagem pode estar também relacionada como uma generalização do método de Thomas-Fermi-Dirac (BURKE et al., 2016).

A DFT tem sido considerada de grande importância no cálculo de energias de ligação, parâmetros de rede e módulos de volume de metais. Tem sido aplicada a uma variedade de outros sistemas, incluindo átomos, moléculas, semicondutores, isolantes, superfícies e imperfeições, bem como para certas propriedades magnéticas de elétrons itinerantes (LAESTADIUS; BENEDICKS, 2014; BURKE et al., 2016; JAIN et al., 2016).

3.7.2 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)

A dificuldade relacionada às aproximações de Hartree-Fock é que elétrons com spins opostos não são correlacionados, mas provê um cálculo racional autoconsistente, o qual indica de forma bem clara o efeito da troca, sendo um ponto de partida útil para melhorar os cálculos. Neste sentido, a teoria funcional da densidade é considerada como um cálculo moderno melhorado de Hartree-Fock no tocante às propriedades do estado fundamental. O teorema Hohenberg-Kohn constituiu o nascimento da moderna DFT, sendo o método mais amplamente usado em computações de estrutura eletrônica numérica para sistemas complexos, variando de matéria condensada sobre superfícies e nanoclusters a grandes moléculas (COTAR; FRIESEKE, 2015).

Uma demonstração dos teoremas de HK está disponível no APENDICE C. Uma abordagem simplificada é descrita nos próximos parágrafos.

O teorema: A energia do estado fundamental (E_0) é um funcional único da densidade eletrônica $n(r)$.

Seja $\varphi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)$ a função de onda normalizada para o estado fundamental não-degenerado. A densidade eletrônica pode ser calculada de

$$n(r_1) = N \int \varphi_0^* \varphi_0 dr_2 \dots dr_n, \quad (21)$$

onde $dr_i = dx_i dy_i dz_i$.

Assim,

$$E_0 = E_0[n(r)] \quad (22)$$

Além disso, $E_0[n(r)]$ tem valor mínimo para $n(r)$ tendo o seu valor correto. Para efeito de entendimento, vale ressaltar que um funcional $Z = G[f]$ é uma regra que associa um número com cada função f .

Em todas as variáveis, n é restringido, logo $N = \int n(r) dr$. Este teorema mostra que o conceito de um campo externo local com um potencial externo local desempenha uma importante função (ZHOU, 2017).

Assumindo o mesmo potencial para cada elétron $v(r)$, a energia potencial de todos os elétrons no campo externo é dada por:

$$V_{ext}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (23)$$

O Hamiltoniano para todos os elétrons é \mathcal{H} , o qual inclui a energia cinética total T , a energia total de interação U entre elétrons, e a interação total com o campo externo $V_{ext} = \sum v(r_i)$. Assim,

$$H = T + U + \sum v(r_i) \quad (24)$$

Vemos que $n(r)$ determina $v(r)$, e por sua vez, H , que determina a função de onda do estado fundamental (φ_0). Por isso, podemos definir o funcional

$$F[n(r)] = \int \varphi_0^* (T + U) \varphi_0 d\tau \quad (25)$$

Pela simetria da função de onda temos,

$$\int \varphi_0 \sum v(r) \varphi_0 d\tau = \sum \int \varphi_0^* (1 \dots N) v(r_i) \varphi_0 (1 \dots N) d\tau \quad (26)$$

e pela definição de $n(r)$,

$$\int \varphi_0 \sum v(r) \varphi_0 d\tau = N \int \varphi_0^*(1 \dots N) v(r_i) \varphi_0(1 \dots N) d\tau = \int v(r) n(r) dr \quad (27)$$

Por isso, a energia total do funcional pode ser escrita como,

$$E_0[n] = \int \varphi_0^* \mathcal{H} \varphi_0 d\tau = F[n] + \int n(r) v(r) dr \quad (28)$$

Através desta relação conclui-se que a energia do estado fundamental (E_0) é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental (ZHOU, 2012).

O estado fundamental E_0 dá a energia mais baixa possível que o sistema pode ter. Por isso, para a aproximação da energia do estado fundamental, será necessário minimizar o valor esperado da energia com relação à função de onda de teste.

Na DFT, o funcional da energia é a soma de $\int v n d\tau$ e $F[n]$. Por sua vez, $F[n]$ pode ser dividida em um termo de energia cinética, $F_{KE}[n]$, um termo de correlações de troca, $E_{xc}[n]$, e um termo de energia eletrostática $\frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r') d\tau d\tau'}{|r-r'|}$.

Assim,

$$F[n] = F_{KE}[n] + E_{xc}[n] + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r') d\tau d\tau'}{|r-r'|} \quad (29)$$

Um potencial efetivo é definido por

$$V_{eff}(r) = v(r) + v_{xc} + v_C \quad (30)$$

sendo $v_C = e^2 \int \frac{n(r') d\tau'}{|r-r'|}$ e onde, $v(r)$ é o potencial de Hartree (potencial Coulombiano médio), v_{xc} é o termo de troca, v_C é o termo de correlação eletrônica.

A energia total do sistema é dada por:

$$E_0[n] = F_{KE}[n] + E_{xc}[n] + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r') d\tau d\tau'}{|r-r'|} + \int v(r) n(r) d\tau \quad (31)$$

onde $F_{KE}[n]$ é a energia cinética do sistema, $E_{xc}[n]$ é o funcional de troca e correlação, $\frac{1}{2}e^2 \int \frac{n(r)n(r')d\tau dr'}{|r-r'|}$ é a energia eletrostática entre elétrons, e $\int v(r)n(r)d\tau$ é potencial Coulombiano.

3.7.3 Equações de Kohn-Sham

De acordo com Maupertuis (1774), a natureza, na produção de seus efeitos, o faz sempre pelos meios mais simples, na busca do equilíbrio. No procedimento apresentado acima, há a necessidade de minimização da energia com relação à densidade $n(r)$, para obter uma energia mais próxima possível da energia do estado fundamental.

Entretanto, a energia cinética total $F_{KE}[n]$ é escrita em termos de funções orbitais, por essa razão não é possível minimizá-la diretamente. Kohn e Sham propuseram minimizar esta energia de forma indireta, supondo que um erro no cálculo da energia cinética podia ser aglomerado dentro do potencial de correlação e troca (KOHN; SHAM, 1965). Ou seja, elétrons reais são substituídos por elétrons efetivos com a mesma densidade total, movendo-se como *partículas independentes* num potencial efetivo v_{eff} (SCHAUER; LINDER, 2013; LIU, *et al.*, 2014).

A idéia central do formalismo de Kohn-Sham é utilizar um sistema hipotético não interagente e buscar um potencial externo V_{ext} tal que este sistema tenha a mesma densidade do estado fundamental que o sistema real.

A densidade eletrônica $n(r)$ é dada por:

$$n(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2 \quad (32)$$

onde n_i representa a ocupação do i -ésimo estado.

De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn, o funcional da energia para o sistema real é dado por:

$$E[n(r)] = T_{ee}[n(r)] + V_{ee}[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r) dr \quad (33)$$

Somando e subtraindo o funcional de energia cinética do sistema não interagente $T_s[n(r)]$ e o potencial de Hartree na expressão acima, temos:

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r)V_{ext}(r) dr + E_{xc}[n(r)] \quad (34)$$

onde,

$$E_{xc}[n(r)] = T_{ee}[n(r)] - T_s[n(r)] + V_{ee}[n(r)] - \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (35)$$

é o funcional de troca e correlação.

O princípio variacional estabelece que $E[n_0] < E[n]$, ou seja, a densidade que minimiza o funcional $E[n]$ é a densidade do estado fundamental.

Para obter a energia do estado fundamental deve-se variar a equação (34) com relação à densidade eletrônica fixando o número de partículas $N = \int n(r)dr$ e assumindo que $\int |\psi_i(r)| dr = 1$. Desta forma obtém-se a equação:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext} + V_{xc} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (36)$$

onde, $\psi_i(\vec{r})$ e ε_i são as autofunções e os autovalores de Kohn-Sham, respectivamente.

A equação (36), conhecida como equação de Kohn-Sham, é semelhante à equação de Schrödinger de uma única partícula, com potencial efetivo V_{eff} dado por:

$$V_{eff} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext} + V_{xc} \quad (37)$$

e deve ser resolvida de forma autoconsistente.

Assim, as equações (32), (36) e (37) obtidas, são as equações de Kohn-Sham.

As equações de Kohn-Sham contém um funcional desconhecido, mas foram desenvolvidas aproximações para este funcional que permitem cálculos precisos das propriedades moleculares.

A solução das equações de Kohn-Sham, que surge na teoria do funcional da densidade, se tornou um procedimento padrão para determinar a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sistemas da matéria condensada. Também é utilizada para prever a distribuição energética e espacial dos estados eletrônicos. Ela apresenta uma nova abordagem para o problema de escala em um grande número de estados (SCHOFIELD et al., 2012; MENDOZA *et al.*, 2014).

3.7.4 Aproximação na Densidade Local (LDA)

Apesar dos resultados da Teoria do Funcional da Densidade se apresentar melhores do que a teoria de Hartree-Fock, as equações ainda não estão numa forma tratável, pois não temos uma expressão exata para o termo de troca v_{xc} . Surge uma necessidade de realizar certas aproximações, e a mais simples é a aproximação da densidade local (LDA), na qual assume-se que a E_{xc} depende somente do valor local de n , podendo ser considerado como se fosse um gás de elétrons uniforme interagentes, dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] d\tau \quad (38)$$

onde ε_{xc}^{LDA} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo (GEH) cuja densidade é $n = n(\vec{r})$.

A LDA assume que a energia de troca e correlação E_{xc} para um sistema eletrônico é igual à energia de troca e correlação de um gás homogêneo de mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$ no ponto \vec{r} . Neste caso, supõe-se que $n(\vec{r})$ varia levemente em torno de \vec{r} .

Têm-se obtido grande sucesso em cálculos usando LDA, devido ao fato dos cancelamentos automáticos de erros bem como a LDA obedecer à regra de compensação (regra da soma) (PARR; YANG, 1989).

3.7.5 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Se a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade de gás de elétrons uniforme não

constitui uma boa aproximação. Nos sistemas reais a densidade não é homogênea.

Uma forma de corrigir isto é utilizar a aproximação do gradiente generalizado (GGA). Ela tem sua aplicação quando a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, isto é, $n(\vec{r})$ varia espacialmente. Neste caso o que se faz é expressar o funcional $E_{xc}[n]$ em termos do gradiente da densidade de carga total:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\tau \quad (39)$$

As implementações das aproximações (LDA/GGA) tem apresentado resultados confiáveis aos principais tipos de ligações químicas, mas apresentam falhas em casos como interações de van der Waals, que são atribuídas à natureza de curto alcance do funcional de correlações de tais aproximações.

Aplicando-se métodos teóricos e computacionais, um sistema iterativo LDA (i-LDA) mostrou ser vantajoso sobre a função de onda Kohn-Sham-LDA, pois sua função de onda de interação de muitos corpos tende à função de onda exata de muitos corpos para todos os regimes de interação para os quais a LDA é uma boa aproximação. Em contrapartida, a função de onda Kohn-Sham-LDA correspondente não interage, sendo capaz de reproduzir a função de onda de muitos corpos apenas no limite das não interações (FRANÇA *et al.*, 2017).

3.8 A TEORIA DO PSEUDOPOTENCIAL

A teoria do funcional da densidade é uma ferramenta de pesquisa de maior importância para cálculos de estrutura eletrônica. Muitas vezes, é o único método comum para cálculos *ab initio* de materiais complexos (SMIRNOV; ANDREW, 2017). Ainda que o formalismo da DFT seja muito útil, ela apresenta alto custo computacional associado a sistemas formados por muitos átomos. Por isso, torna-se necessário o uso de técnicas de aproximações, especialmente para sistemas grandes. Uma aproximação muito conhecida está baseada no conceito do pseudopotencial (PP) (SCHWERDTFEGER, 2011).

A teoria do pseudopotencial foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica. Ela está fundamentada fisicamente no fato de que os elétrons mais internos dos átomos são quimicamente inertes, ou seja, não participam na formação de ligações químicas, e além do mais, as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em outro ambiente químico.

A ideia por trás de qualquer modelo pseudopotencial (PP) consiste em separar elétrons em dois grupos principais: os elétrons do núcleo, que estão fortemente ligados ao núcleo de um átomo, e os elétrons de valência, que participam da criação de ligações químicas. Os elétrons do núcleo (caroço) geram um potencial que é adicionado ao potencial Coulombiano puro do núcleo, obtendo-se um potencial efetivo conhecido como pseudopotencial. A consequência é que agora se trata de um problema mais simples, consistindo em simular apenas os *elétrons de valência* (movendo-se no pseudopotencial definido). Dessa forma é possível realizar cálculos para um sólido ou uma molécula grande, levando-se em conta somente a densidade de valência a ser determinada autoconsistentemente para o sistema de interesse (SELLIER, 2016).

Vimos nas equações de Kohn-Sham que o potencial efetivo

$v_{eff}[n] = v_{ext}[n] + v_H[n] + v_{xc}[n]$, é determinado pela densidade eletrônica $n(r)$ e as soluções autoconsistentes são os orbitais reproduzindo esta densidade. Na aproximação pseudopotencial (PP), os termos v_H e v_{xc} em $v_{eff}[n]$ são calculados apenas para a densidade de valência n_v , e para levar em consideração os elétrons do caroço, substitui-se o v_{ext} pelo pseudopotencial v_{ext}^{PP} . Como consequência disso, temos:

$$v_{eff}^{PP}[n_v] = v_{ext}^{PP}[n_v] + v_H[n_v] + v_{xc}[n_v]. \quad (40)$$

Os pseudopotenciais são gerados em três dimensões, no contexto de autoconsistência envolvendo muitos elétrons interagindo e escolhas particulares para os funcionais de correlação e troca. Eles foram usados

primeiramente no espalhamento de neutrons e na física atômica, para simplificar problemas complexos (SALAGARAM *et al.*, 2015).

Os pseudopotenciais podem ser construídos dentro do formalismo da DFT utilizando-se tanto a LDA quanto a GGA, ou outra aproximação para o funcional de troca e correlação.

O pseudopotencial $v_{eff}^{PP}[n_v]$ pode ser obtido da seguinte maneira (SALAGARAM *et al.*, 2015; WENHUI *et al.*, 2016):

- a) Usando um cálculo atômico auxiliar determina-se um PP efetivo, v_{eff}^{PP} de forma que para uma configuração eletrônica, os orbitais resultantes deste PP concordem; além de um raio de corte r_c que separa o caroço (núcleo), da região de valência, com orbitais obtidos a partir da equação de Kohn-Sham (KS) de todos os elétrons para a mesma configuração atômica, isto é,

$$\psi^{PP}[r] = \psi^{real}[r], \text{ com } r > r_c \quad (41)$$

Em consequência, as densidades eletrônicas obtidas a partir das equações de KS e da equação atômica PP, são as mesmas. Outrossim, integrais de 0 a r da densidade de carga real e da pseudodensidade de carga concordam para $r > r_c$ (para autofunção normalizada):

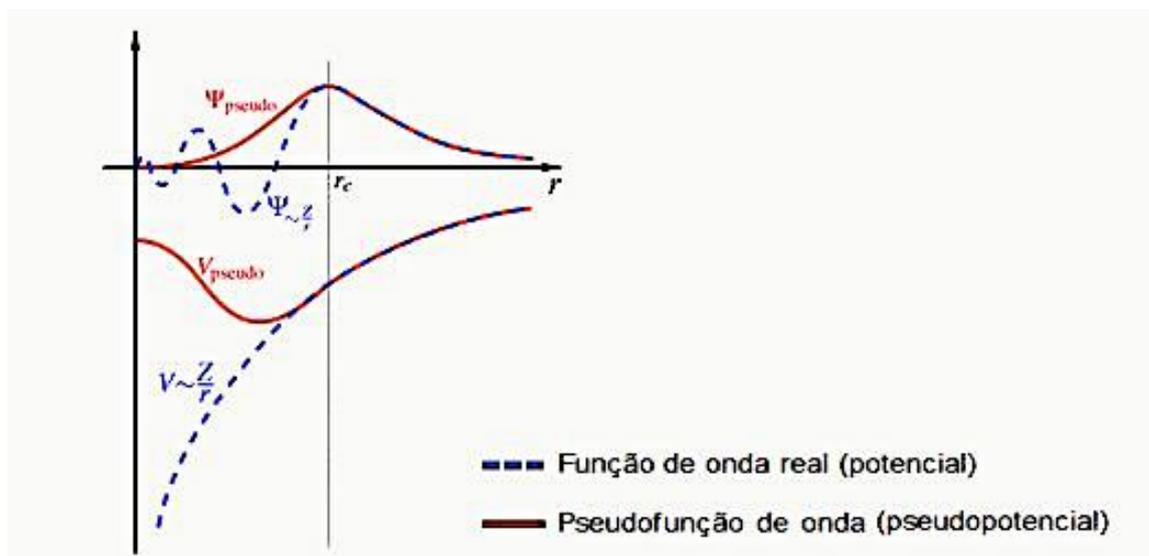
$$\int |\psi^{PP}(r)|^2 dr = \int |\psi^{real}(r)|^2 dr, \text{ com } r > r_c; \quad (42)$$

- b) Subtrai-se as contribuições $v_H[n_v^{at}]$ e $v_{xc}[n_v^{at}]$ de $v_{eff}^{PP}[n_v^{at}]$ para obter o PP externo v_{ext}^{PP} , que é usado nos cálculos moleculares ou de estado sólido, juntos com $v_H[n_v]$ e $v_{xc}[n_v]$, tomando a densidade de valência correta para esses sistemas.

A maneira como este PP é produzido a partir de cálculos atômicos não é único. Outros métodos de obter PP foram desenvolvidos por pesquisadores, utilizando ferramentas computacionais (TSIRKIN *et al.*, 2010; WILLAND *et al.*, 2013; KAHROS; SCHWARTZ, 2013).

A Figura 13 mostra a comparação de uma função de onda (potencial) real e a pseudofunção de onda (pseudopotencial).

Figura 13 – Comparação da função de onda real e a pseudofunção de onda.



Fonte: Adaptado de SCHWERDTFEGER, 2011

Utilizando-se das aproximações LDA/GGA, obtemos o potencial de troca e correlação. A partir desses termos, calcula-se a equação de Kohn-Sham para os potenciais de Hartree de troca e correlação. As pseudofunções são construídas de forma que satisfaça a equação $\psi^{PP}[r] = \psi^{real}[r]$, com $r > r_c$, garantindo que as pseudofunções de onda tenham propriedades idênticas à função de onda real (de todos os elétrons). Para $r < r_c$, a função de onda de todos os elétrons é alterada, garantindo que nesta região ela não tenha nós e singularidades.

Outra condição é $\int |\psi^{PP}(r)|^2 dr = \int |\psi^{real}(r)|^2 dr$, e para que ela seja satisfeita, a integral da pseudodensidade de carga dentro do núcleo deve ser igual à integral da densidade de carga real, sendo este critério mais conhecido como *conservação da norma*.

Um pseudopotencial é desenvolvido considerando um átomo isolado de um elemento, mas é considerado confiável para cálculos que colocam este átomo em qualquer ambiente químico sem ajustes adicionais do pseudopotencial. Esta é a propriedade da transferibilidade do pseudopotencial.

Um pseudopotencial ótimo é aquele que minimiza o número de funções de bases necessárias para atingir o objetivo proposto, e que tenha uma boa transferibilidade (WENHUI *et al.*, 2016).

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho foi dividida em duas partes: Uma experimental e outra teórico/computacional.

4.1 PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho teve como ponto de partida um estudo realizado em nível de mestrado (SOUZA, 2014), onde foram realizados experimentos com adsorção de CO₂, tendo como material adsorvente a hidroxiapatita (na forma de pó).

Para a produção das partículas do fosfato de cálcio foi usado o Método Via Úmida por reação neutralização ácido-base proposto por Palmer (1988) e formulada abaixo, conforme Silva (2003):



O fosfato de cálcio produzido na reação acima foi utilizado na obtenção de dois materiais: O ACP (Amorphous Calcium Phosphate) e o BCP (Biphasic Calcium Phosphate). O primeiro apresentou uma fase amorfa de área superficial elevada, enquanto que o outro apresentou duas fases, uma majoritária de hidroxiapatita (HA) e outra de 10% de beta-tricalcium phosphaste ($\beta - TCP$).

A fase amorfa está relacionada à área abaixo do DRX (Figura 14), excluindo os picos discretos (fases cristalinas). Os materiais amorfos, por terem estruturas abertas (menor densidade, mais falhas no empilhamento atômico), tendem a ter área superficial maior que o mesmo material cristalino. A área superficial é medida por BET, por adsorção gasosa e está relacionada à área total exposta pela porosidade e rugosidade das partículas.

A mistura para produção das duas soluções hidratadas foi feita agitando-se a mistura até alcançar homogeneização. O ACP foi submetido previamente a determinadas operações unitárias (moagem e calcinação), ou seja, após secagem foi feita a moagem de 100 gramas da massa sólida num gral de porcelana de diâmetro 103 mm e capacidade 180 ml, obtendo-se o pó do fosfato de cálcio com granulometria entre 38 μm e 53 μm .

O fosfato de cálcio passou por um processo de peneiramento a seco, usando peneiras de 270 a 400 mesh (Tyler). Este método seleciona a distribuição do tamanho da partícula, regulando as aberturas na peneira. A granulometria escolhida foi entre $38\mu\text{m}$ e $53\mu\text{m}$.

Os métodos de peneiramento a seco são altamente dependentes da própria dispersão do pó. Esta exigência pode ser difícil de ser alcançada se o método é usado abaixo da faixa de peneiramento (abaixo de $37\mu\text{m}$), quando as partículas tendem a ser mais coesivas, e especialmente se há uma tendência do material desenvolver uma carga eletrostática.

Para elevar sua eficiência as partículas devem ter uma distribuição de tamanho abaixo de $37\mu\text{m}$ e área superficial da ordem de $100\text{m}^2/\text{g}$ (THEMELIS, 2008). A meta foi otimizar a capacidade de adsorção do material, pois quanto menor a granulometria, maior a área superficial. Para determinação do tamanho da área superficial específica total das partículas do material utilizado, foi empregado o método de fisissorção de N_2 (pelo método BET).

Com o objetivo de verificar o tamanho médio das partículas e confirmar a eficiência em alcançar a maior área possível, foi realizado o ensaio granulométrico de difração a laser (CILAS) das amostras do ACP.

Foi adaptada uma tecnologia para simulação do tratamento dos efluentes, compondo-se na utilização de um gás sintético formulado pela mistura de CO_2 com grau de pureza 99,8% (classe industrial) e ar comprimido (N_2 e O_2 , da ordem de 78% e 21%, respectivamente). A mistura foi ajustada para $(13\pm 1)\%$ de CO_2 com os demais gases por proporção de balanço de volume, ou seja, na ordem de 68% de N_2 e 18% de O_2 . Neste processo, os efluentes (CO_2 , N_2 e O_2), na sua forma natural, foram expostos em leito fluidizado aplicando-se a técnica PSA (Pressure Swing Adsorption), contendo o fosfato de cálcio à ação dos parâmetros físico-químicos (fenômenos superficiais e termodinâmicos) de adsorção química (SOUZA, 2014).

Os fenômenos superficiais relevantes observados foram:

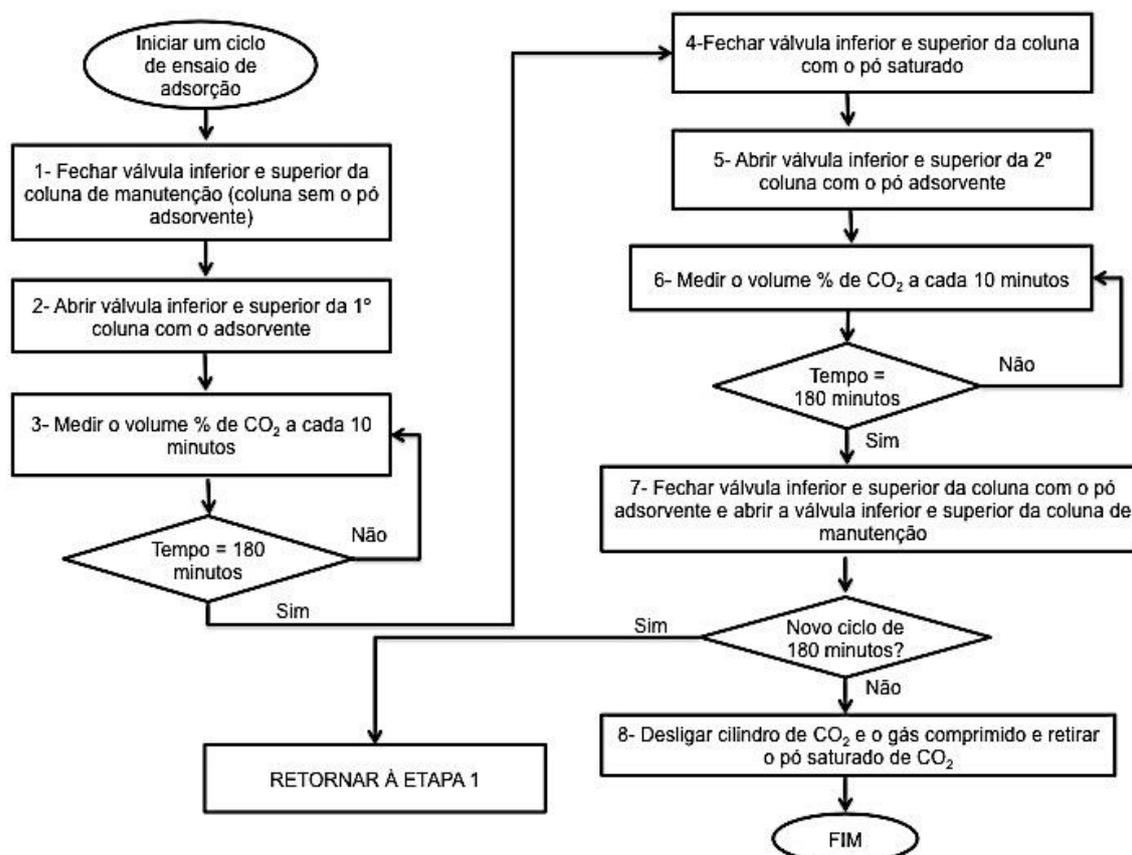
- Distribuição de tamanho
- Rugosidade
- Porosidade

Os fenômenos termodinâmicos relevantes observados foram:

- Pressão do gás na linha ($4,0 \pm 0,1 \text{ bar}$)
- Temperatura (25°C)
- Vazão da mistura gasosa (32L/min.)
- Tempo (180 min.)

A Figura 14 mostra um fluxograma do processo de adsorção utilizado na parte experimental

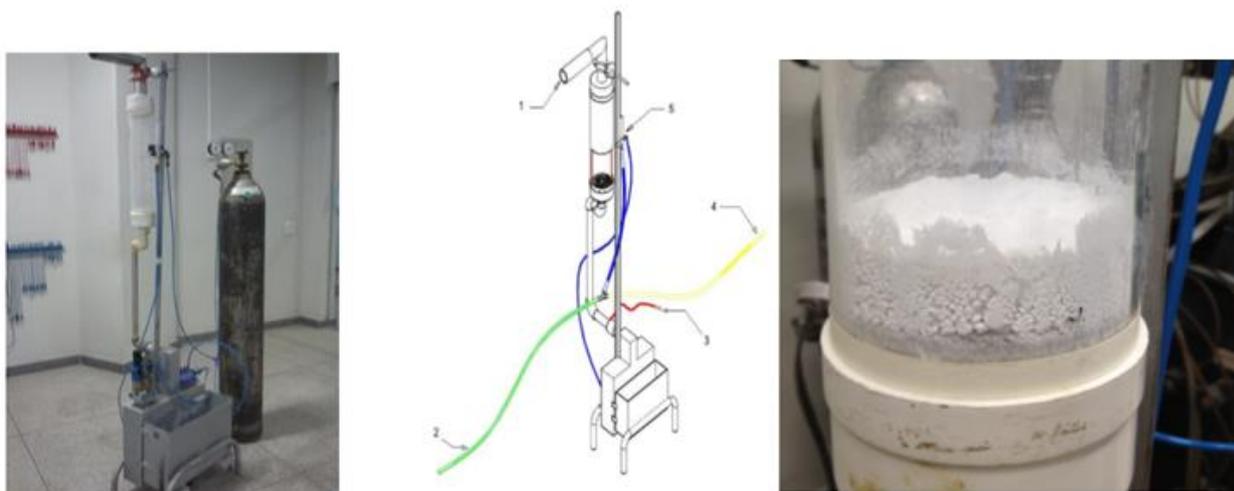
Figura 14- Fluxograma de procedimentos do ensaio de adsorção mostrando as fases de desenvolvimento.



Fonte: Adaptado de GONÇALVES (2016).

A Figura 15 mostra o equipamento utilizado no leito fluidizado para os ensaios de adsorção.

Figura 15- À esquerda: Equipamento utilizado para os ensaios de adsorção. Ao centro: Detalhes do leito fluidizado utilizado para os ensaios (1) adaptação para acoplar analisador de gás (2) entrada de ar comprimido (3) sensor de temperatura (4) entrada de CO₂ puro (5) misturador de gases e medidor de vazão. À direita: Leito fluidizado fixo com amostra do ACP.



Fonte: SOUZA, 2014.

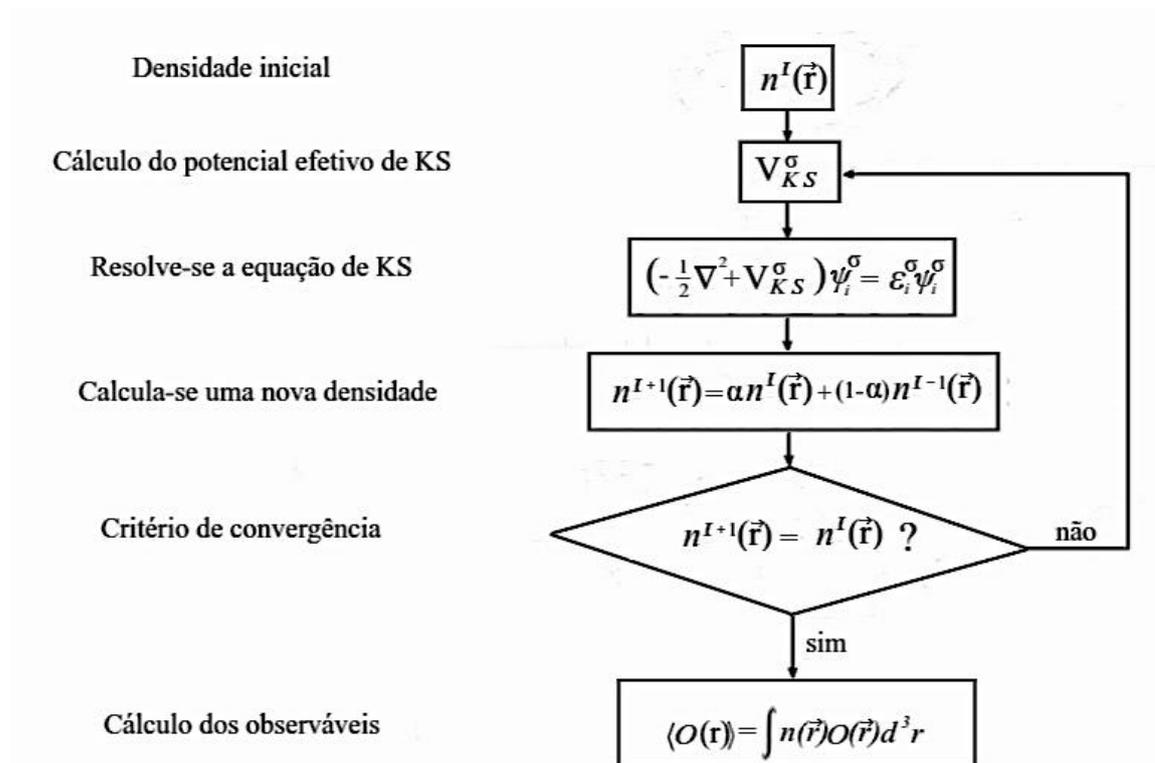
Como técnicas de caracterização físico-química do fosfato de cálcio foram usadas a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a difração de raios-X (DRX), a espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) e a técnica de difração de laser (CILAS).

4.2 PARTE TEÓRICO/ COMPUTACIONAL

Nesta parte é apresentado o programa SIESTA e a forma como ele é empregado na realização dos cálculos e simulações que foram utilizados neste trabalho. A Figura 16 mostra um fluxograma do ciclo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham (37).

Primeiro fornece-se uma densidade inicial e calcula-se o potencial efetivo de Kohn-Sham (38). A seguir, resolve-se a equação de Kohn-Sham e obtém-se a nova densidade. Por fim, compara-se a nova densidade com a densidade inicial. Se elas satisfazem o critério de convergência, calculamos os observáveis físicos, senão, o ciclo é reiniciado até que a convergência seja atingida.

Figura 16- Fluxograma do ciclo de auto-consistência da DFT constando as etapas dos cálculos realizados.



Fonte: Próprio Autor

4.2.1 O Programa Siesta

Para resolver as equações de Kohn-Sham e implementar numericamente a DFT utilizou-se o programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). O SIESTA é um programa implementado para fazer cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab-initio* para átomos, moléculas, sólidos e superfícies. Ele utiliza a teoria do funcional da densidade, com aproximações de densidade local (LDA), aproximações generalizadas do gradiente (GGA), ou aproximações de van der Waals (vdW) para o potencial de troca e correlação. Este código utiliza um conjunto de bases numéricas e localizadas, escrevendo os orbitais de Kohn-Sham como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) de alcance finito (SÁNCHEZ-PORTAL *et al.*, 1997; SOLER *et al.*, 2002). Outros

pesquisadores têm usado o programa SIESTA no desenvolvimento de seus trabalhos ou adaptado programas no formato do SIESTA (FERNÁNDEZ *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2011; CUADRADO; CERDÁ, 2012; AMMI *et al.*, 2013; COULAUD *et al.*, 2013; RAO; QIN, *et al.*, 2015; RAO; VERMA, 2016 CHUREEMART *et al.*, 2017).

As bases localizadas permitem ao SIESTA calcular o Hamiltoniano de Kohn-Sham com um custo computacional que escala linearmente com o tamanho N do sistema. Isto se deve ao fato de que as funções de base são anuladas além de um certo raio de corte. Com isso as propriedades avaliadas na região acima do raio de corte não precisam ser computadas. Isso possibilita uma grande economia de tempo e de esforço computacional. Também são feitos uso de pseudopotenciais de norma conservada para descrever a interação entre os elétrons de valência e o núcleo e os elétrons do núcleo. O programa SIESTA pode ser encontrado nas versões 2.0, 3.2 e 4.0, sendo esta última de uso livre. Todas as simulações realizadas neste trabalho foram feitas utilizando-se o programa SIESTA (SOLER *et al.*, 2002; SÁNCHEZ *et al.*, 2004).

4.2.1.1 Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)

Uma função de base numérica pode ser gerada resolvendo-se a equação de Kohn-Sham para átomos isolados. Assim, pode-se usar o conjunto de base

$$\psi_i(r) = \sum_{v=1}^K C_{vi} \varphi_v \quad (44)$$

sendo os estados ψ_i escritos como uma combinação linear de orbitais de uma dada base φ_v , e C_{vi} correspondem aos coeficientes da combinação linear.

Para expandir os orbitais utiliza-se a LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) (BELAYADI; BOURAHLA, 2018; PAPIOR; CALOGERO; BRANDBYGE, 2018) e substituímos nas equações de Kohn-Sham sendo possível expressá-las na forma matricial:

$$HC = SC\varepsilon \quad (45)$$

onde H é a matriz hamiltoniana, S é a matriz de sobreposição, C é a matriz dos coeficientes e ε é a matriz dos autovalores ε_i , que é diagonal.

Os elementos de H e S são dados, respectivamente, por:

$$H_{jk} = \int \varphi_j^* H \varphi_k dr \quad \text{e} \quad S_{jk} = \int \varphi_j^* \varphi_k dr \quad (46)$$

A solução que fornece a matriz dos coeficientes satisfazendo a equação (45) é obtida da solução não trivial da equação

$$\det[H - \varepsilon S] = 0 \quad (47)$$

Esta equação (48) fornece os autovalores ε_i . Dados os autovalores, é possível encontrar os coeficientes C_{ji} .

4.2.1.2 Funções de Base

O SIESTA utiliza um procedimento para obtenção do Hamiltoniano, cuja técnica emprega orbitais atômicos de alcance limitado. O programa impõe condições que garantem a localidade das funções. Ele usa, por exemplo, um confinamento por um potencial divergente ou funções de corte (SOLER, 2002).

No programa SIESTA isto é feito de modo mais “brando” utilizando um potencial dado por:

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}. \quad (48)$$

Ele é aproximadamente contínuo até certo raio interno r_i e diverge em r_c (raio de corte), sendo r a distância do elétron. Tanto r_i quanto r_c são determinados pela condição de localidade das funções. Todos os raios de corte são escolhidos de maneira que o incremento de energia seja sempre o mesmo, gerando uma base equilibrada. Os orbitais atômicos confinados apresentam como vantagem o fato de que as interações se estendem numa região finita de átomos vizinhos. Desta forma obtêm-se melhor eficiência computacional, não sendo necessário calcular a interação de um átomo com os seus vizinhos que estejam além do raio de corte dos seus orbitais. Esse potencial limitante, além de evitar problemas de descontinuidade nas derivadas das pseudofunções de onda em r_c , garante o caráter local das funções de base.

Na aplicação desse método de confinamento surge o problema da definição dos raios das funções de base. Para tanto, um único parâmetro é definido (ΔE_S). Ele representa o aumento de energia experimentado por cada orbital no confinamento. Isto garante uma forma de definir todos os raios de corte.

Para determinar o tamanho da base, o SIESTA utiliza a notação comum de múltiplas funções radiais para os orbitais l e m simbolizados pelas *múltiplas* – ξ . Estas funções de base são obtidas como produtos de uma função radial numérica e um harmônico esférico (o qual contribui para o momento angular). Ou seja, para o átomo \mathbf{r} , localizado em R_I , temos:

$$\varphi_{lmn}(\vec{r}) = \varphi_{lmn}(r_I)Y_{lm}(\hat{r}_I), \quad (49)$$

onde $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$.

A notação das bases *múltiplas* – ξ surge a partir do momento angular (l, m), que pode ser grande. De forma geral, existem orbitais com a mesma dependência angular, porém com diferentes dependências radiais.

Uma base é denominada *única* – ξ , quando existe apenas uma função radial para cada l . Esta base é a mais simples, permitindo realizar cálculos rápidos com muitos átomos. Uma boa descrição da banda de valência e as tendências qualitativas das ligações são obtidas por meio desta base. Entretanto, essa base serve apenas para o estudo semi-quantitativo desses sistemas.

Uma base *dupla* – ξ (*DZ*) tem duas funções radiais para cada orbital, e assim por diante. Quando as ligações se formam em moléculas, os orbitais ficam distorcidos (polarizados) devido à presença de átomos vizinhos (adjacentes). A distorção pode ser levada em consideração pela inclusão de funções de base com valor de l acima do mínimo necessário (flexibilidade angular), para descrever os elétrons dos átomos isolados. Para isso, utiliza-se a polarização perturbativa, obtida aplicando-se um campo elétrico uniforme. Este procedimento aplicado a um conjunto de base *dupla* – ξ (*DZ*) origina um conjunto de base *dupla* – ξ de polarização. A base *dupla* – ξ associada às funções de polarização são conhecidas como base *DZP*. Essa base, no

SIESTA, é vista como base padrão, produzindo resultados de muita qualidade para grande parte dos sistemas (LEBEDEV *et al*, 2018).

4.2.1.3 Erro de Superposição de Base (BSSE)

Um erro recorrente no uso de orbitais localizados é o chamado erro de superposição de base (Basis Set Superposition Errors (BSSE)). Ocorre sempre que se deseja calcular, por exemplo, energia de formação ou de ligação de um sistema e que envolve diferenças de energia das partes desse sistema. Para entendermos melhor a origem deste erro considere por exemplo, um sistema composto, formado pelos subsistemas A e B .



A energia de formação do sistema AB é obtida pela expressão

$$\Delta E = E(AB) - [E(A) + E(B)], \quad (51)$$

onde $E(AB)$ é a energia total do supersistema AB , $E(A)$ e $E(B)$ são as energias dos subsistemas isolados. A origem do erro está nos cálculos das energias dos subsistemas isolados, $E(A)$ e $E(B)$, devido à diferença entre os conjuntos de suas funções de base e do sistema AB . Tal erro pode ser significativo quando estamos interessados em um cálculo no qual se deseja descrever corretamente as interações de van der Waals. Isso porque o erro pode ser da ordem da energia dessas interações (SENENT; WILSON, 2001).

Uma forma de se remover o BSSE é a correção de Boys e Bernardi (LEACH, 2001; SENENT; WILSON, 2001), considerando o BSSE intermolecular em cada um dos termos do lado direito da equação (51). Então, calculamos o erro para cada um com relação ao sistema isolado A e B . A energia de formação não corrigida do sistema AB é calculada como:

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - [E_A^A(A) + E_B^B(B)] \quad (52)$$

onde foi usada a notação $E_{geometria}^{base}(sistema)$.

O BSSE é estimado como:

$$\begin{aligned} E_{BSSE}(A) &= E_A^{AB}(A) - E_A^A(A) \\ E_{BSSE}(B) &= E_B^{AB}(B) - E_B^B(B) \end{aligned} \quad (53)$$

Substituindo as equações (53) na equação (52) temos a energia corrigida

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - [E_A^{AB}(A) + E_B^{AB}(B)] \quad (54)$$

onde todos os cálculos dos subsistemas isolados são feitos com o sistema de átomos “fictícios” para que a base seja a base completa do sistema AB . Ou seja, a energia $E_A^{AB}(A)$ é obtida para o subsistema A na presença dos orbitais “fictícios” do subsistema B , apenas a base de B é considerada. Analogamente é feito para a energia $E_B^{AB}(B)$. A equação (54) estará correta desde que as partes do sistema AB , que são os subsistemas A e B , não sofram deformações devido à interação. Caso venham ocorrer tais deformações, estas equações devem ser ajustadas para levar em consideração a alteração na energia devido a elas.

4.3 MODELAGEM DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO FÍSICA

O estudo das propriedades físico-químicas dos fosfatos de cálcio e sua explicação fundamentada nas teorias e leis físicas é um tópico de muito interesse na atualidade. Muitas pesquisas nesta área estão orientadas na busca de um modelo que permita a simulação de novos materiais e preveja os resultados que se obtêm por meio da experimentação (LEEUWENBURGH *et al*, 2004; JULIEN *et al*, 2007; MOHN *et al*, 2011; LI *et al*, 2015). Para o caso do desenvolvimento da mecânica quântica, Dirac, Schrödinger, Born e Oppenheimer, buscaram uma aplicação para ela no estudo de sistemas físicos e sistemas químicos e suas propriedades a nível atômico. Conseqüentemente, muitos fenômenos do estado sólido podem ser entendidos e predições das propriedades de vários materiais podem ser feitas.

4.3.1 Geometria Molecular

A geometria de equilíbrio de uma molécula é a configuração espacial do núcleo para a qual a energia eletrônica (inclusive a repulsão nuclear) E_e na equação de Schrödinger eletrônica $\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$ é um mínimo, sendo \hat{H}_e o Hamiltoniano eletrônico e Ψ_e a função de onda eletrônica.

A geometria de equilíbrio pode ser obtida teoricamente calculando a função de onda molecular e a energia eletrônica para muitas configurações diferentes de núcleos, variando as distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos diédricos para achar a configuração de energia mínima. Para calcular esta energia, necessita-se achar a geometria da molécula que minimize sua energia (da molécula). Para isso, deve-se determinar um comprimento de ligação simples.

Para minimizar a energia total da super célula, o seu tamanho e a sua forma devem ser fixadas, permitindo que as coordenadas fracionárias dos átomos variem. Para fazer isto, deve-se definir um critério de parada que será usado para decidir se este esquema iterativo tem convergido para um mínimo. Neste critério, a iteração deve ser continuada até que a diferença entre as iterações sucessivas é menor que uma tolerância. Esta tolerância depende apenas da série de aproximações que se tem calculado.

Para obtenção de um mínimo são aplicados métodos de otimização numérica que tornam prático o uso de cálculos numericamente convergidos de uma DFT. Estes métodos (algoritmos) são iterativos e muito utilizados em modelagem computacional.

Apesar de não serem precisos, eles dão boas aproximações à solução pretendida, estipulada pelo critério adotado. Uma estimativa inicial para solução deve ser provida e o número de iterações realizadas é controlado por um parâmetro de tolerância que estima quão próximo a solução corrente está da solução pretendida. Dentre os métodos mais comuns estão o método de Newton, o método quasi-Newton e o método gradiente conjugado. Neste

trabalho foi aplicado o método quasi-Newton, por satisfazer as condições dos cálculos utilizados para modelagem.

Como existe a procura por uma configuração onde as forças sobre os átomos sejam nulas (zero), que é uma condição de equilíbrio da molécula, os cálculos iterativos são continuados até que a magnitude da força sobre os átomos seja menor que $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$.

Se as forças sobre todos os átomos forem menores que $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$, movendo-se qualquer átomo individual por $0,1 \text{ Å}$, uma distância relativamente significativa em termos do comprimento das ligações químicas mudará a energia total para menos que $0,001 \text{ eV}$. Isto nos informa que a ordem de magnitude da força do critério de parada é aceitável. Ou seja, foram obtidas posições atômicas onde um valor mínimo para a energia total foi alcançado (APÊNDICE D).

Este procedimento foi utilizado satisfatoriamente em trabalhos onde a otimização da geometria molecular se tornou necessária (LU *et al*, 2011; ROCA-SABIO *et al*, 2012).

4.3.2 Cortes de Energia

As soluções da equação de Schrödinger para uma super célula podem apresentar extensos somatórios originados por causa de vetores do espaço recíproco. Avaliar a solução em único ponto neste espaço envolve uma somatória sobre um infinito número de possíveis valores de combinações lineares, o que não é muito promissor para cálculos práticos. Uma interpretação mais simples destas soluções indica que é possível trabalhar apenas sua energia cinética. É razoável esperar que soluções com energias mais baixas sejam fisicamente mais importantes que soluções com energias mais altas.

Então, tornou-se uma prática comum truncar a soma infinita para incluir apenas soluções com energias cinéticas menores que um certo valor. Um parâmetro deve ser definido quando um cálculo de DFT é realizado: A energia de corte (cutoff energy), E_{cut} (FRANCIS, 1990; WALTER; RAPPE, 1999; ENGEL, 2018).

É uma prática comum registrar os valores de corte para determinados sistemas permitindo pessoas reproduzirem os resultados mais facilmente. Mesmo assim, é imprudente aceitar cegamente valores padrão para energia de corte. Em muitos casos, uma energia de corte padrão é atribuída para cada elemento, e a maior energia de corte para qualquer um dos átomos na super célula é atribuída como a energia de corte geral (HO *et al*, 2007; MENG *et al*, 2012; MANCERA *et al*, 2013; PAWLAK *et al*, 2013).

Um detalhe a ser observado é, quando cálculos DFT para sistemas múltiplos são comparados para calcular diferenças de energia, o mesmo corte de energia deveria ser aplicado em todos os cálculos. Neste trabalho foram aplicados cortes de energia para obtenção de energias bem próximas da energia mínima.

A simulação foi realizada utilizando a teoria do funcional da densidade que trata as interações de van der Waals (vdW-DF) para o funcional de troca e correlação, conforme implementado no método SIESTA (PORTAL *et al.*, 1997; SOLER *et al.*, 2002).

Com o objetivo de determinar a melhor aproximação vdW-DF ou a aproximação GGA para tratar o problema, foram realizados cálculos das propriedades de bulk (volume) da hidroxiapatita (DE LEEUW, 2010) com vários sabores vdW-DF disponíveis (PERDEW *et al.*, 1996; DION *et al.*, 2004; VYDROV; VOORHIS, 2010), determinando o funcional mais adequado ao correto tratamento das propriedades de bulk e superfície do sistema com a melhor descrição da adsorção física do CO₂. Também foram utilizados pseudopotenciais de norma conservadas de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991) na forma fatorizada de Kleinman-Bylander (KLEINMAM; BYLANDER, 1982), uma base dupla- ζ com orbitais de polarização (DZP) que consiste em pseudofunções atômicas numéricas de alcance finito (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989). O grid utilizado no espaço real e recíproco possui um mesh-cutoff de 450Ry e k grid-cutoff de 20Å.

5 RESULTADOS

Na técnica de caracterização por difração de raios X para o fosfato de cálcio, os resultados mostraram a fase cristalina e o índice de cristalinidade (IC). Como esperado da rota de síntese, o pó do ACP apresentou uma cristalinidade muito baixa (menos de 15%), mas foi usada neste trabalho devido a sua alta reatividade (sítios ativos, estrutura aberta e alta área superficial).

As difrações obtidas foram comparadas com cartões de referência da base de dados PDF2 do ICDD (International Center for Diffraction Data), disponível nos softwares Xpovder para facilitar na identificação das fases. O difratograma com os valores de intensidade dos picos em função do ângulo 2θ foram gerados nos softwares MS-EXCEL e no GtiPlot.

A porcentagem de cada fase foi estimada do Xpovder software, produzindo cerca de 85% de HA, 10% de β – TCP e 5% da fase amorfa. O cálculo da composição de fases dos fosfatos de cálcio foi realizado pelo método da área abaixo dos picos, por meio do aplicativo presente no software do DRX Shimadzu.

A identificação dos picos das fases no difratograma foram feitos com base nos seguintes cartões do ICDD:

- ICDD ref. 01-074-0566 e ICDD 9-432 para identificar os picos de HA;
- ICDD ref. 9-169 para identificar o β – TCP (β – tricalcium phosphate);
- ICDD ref. 18-0303 para o ACP.

Para o cálculo do tamanho do menor cristal (cristalito) dos materiais foi utilizada a equação de Scherrer, mostrada a seguir, obtendo-se 16nm.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (55)$$

onde:

τ é o diâmetro médio dos cristalitos;

K é o fator de forma da partícula (adimensional), com valor típico da ordem de 0,9 para partículas esféricas;

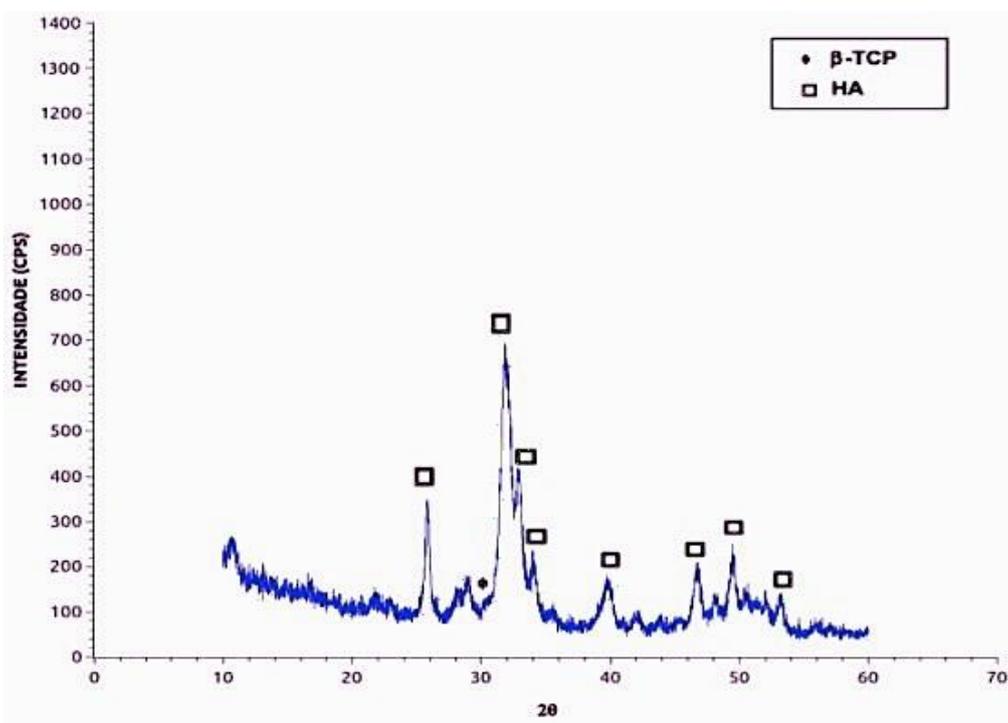
λ é o comprimento de onda da radiação do tubo do DRX;

β é a largura à meia altura do pico principal;

θ é o ângulo desse pico obtido pela Lei de Bragg.

Na Figura 17 temos a DRX do ACP mostrando os picos característicos e as fases da amostra antes da adsorção do CO_2 (SOUZA, 2014; GONÇALVES, 2016; DALMNICA et al, 2017).

Figura 17 - DRX do ACP antes da adsorção do CO_2

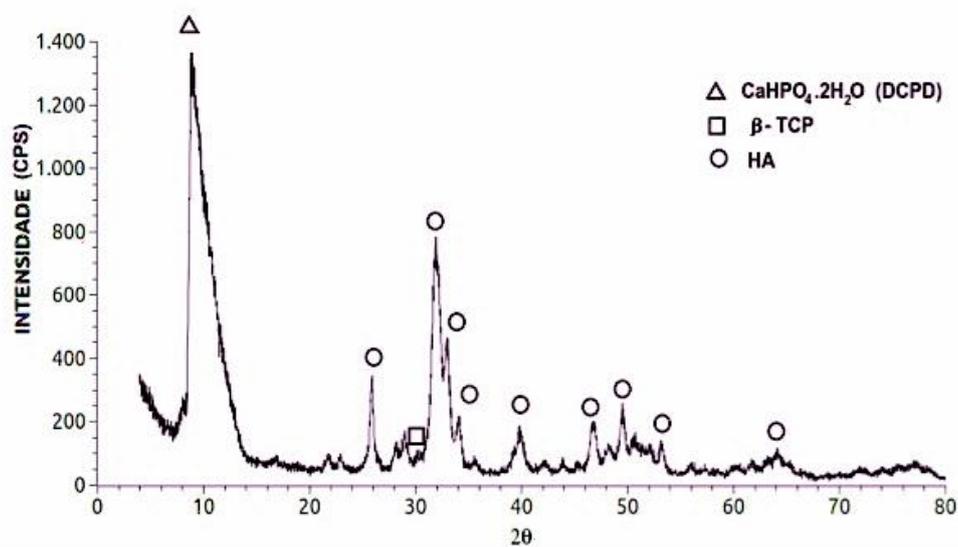


Fonte: GONÇALVES, 2016

Nesta figura, percebe-se a formação de picos de menor intensidade com base mais espaçada, o que indica baixos níveis de cristalinidade em consequência da menor ordenação espacial característica.

Na Figura 18 temos a DRX do ACP mostrando os picos característicos e as fases da amostra após a adsorção do CO_2 .

Figura 18 - DRX do ACP mostrando os picos característicos e as fases da amostra após a adsorção do CO₂.

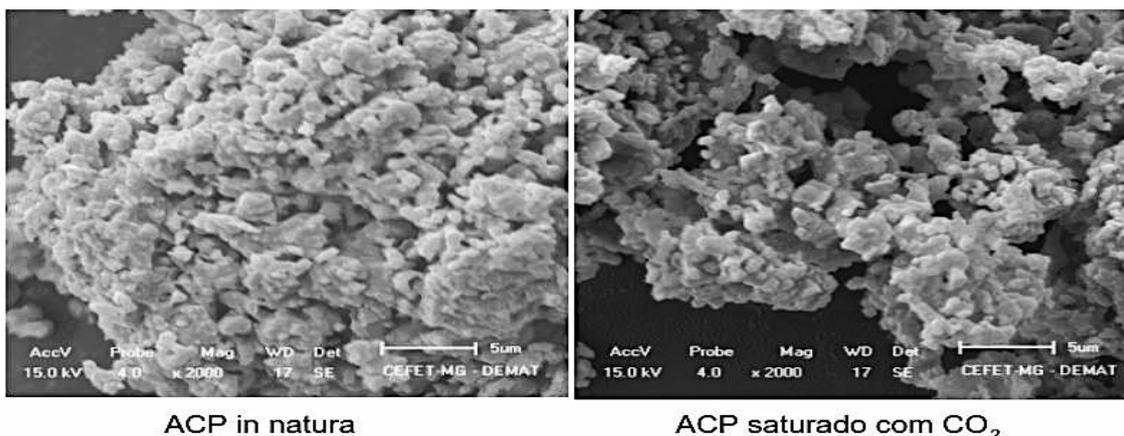


Fonte: GONÇALVES, 2016

Nesta figura, percebe-se a formação de um pico de alta intensidade em $10^{\circ} 2\theta$, com a base mais espaçada, indicando que no processo de adsorção, a interação do adsorvente com o fluido gasoso contendo a mistura de CO₂, N₂, O₂ e vapor d'água, este último em baixíssima proporção (foram utilizados gases secos: ar comprimido sem umidade e CO₂ em cilindro de 10 m³), promoveu a formação do mono-hidrogênio fosfato de cálcio dihidratado (CaHPO₄.2H₂O) com elevado nível de cristalinidade.

Através da fotomicrografia do MEV na Figura 19 pode-se constatar que o fosfato de cálcio amorfo é constituído por partículas e placas pequenas (coloidais) formando aglomerados com certa coesão entre estas, possuindo formatos irregulares ou pontiagudos. Foram observadas partículas nanométricas aderidas às partículas maiores, na forma de clusters, o que possivelmente junto com a porosidade observada, eleva a área superficial.

Figura 19 - Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do ACP



Fonte: GONÇALVES, 2016

O ACP mostrado nas fotomicrografias é composto por pequenas partículas, formando aglomerados sem forma definida, cuja superfície se assemelha a uma esponja. No ACP saturado, ocorre a formação de pequenos aglomerados semelhantes a fibras sobrepostas com partículas menores aderidas à superfície.

Foram testados os pós de ACP (Amorphous Calcium Phosphate) e O BCP (Biphasic Calcium Phosphate). O ACP foi utilizado por apresentar características que melhor satisfazem à finalidade da adsorção do CO₂.

A Tabela 1 mostra os resultados numéricos, onde se observa que a faixa de 38µm a 53µm destinada ao processo de peneiramento, foi alcançada. A relação Ca/P também pode ser prevista a partir do EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) acoplado no dispositivo do MEV. A relação estequiométrica de Ca/P obtida aqui, 1.65 ± 0.15 , também foi confirmada pela análise de FRX, que rendeu 1.71 ± 0.13 .

Tabela 1- MEV da distribuição granulométrica do pó do ACP e do BCP

	ACP	BCP
Medição de tamanho (µm)	10 - 45	20 - 50
Taxa Ca/P	1.65	1.65

Fonte: Próprio Autor

A Tabela 2 mostra os resultados da técnica de granulometria a laser, onde foi observada a distribuição do tamanho de partículas.

Tabela 2- Distribuição do tamanho de partícula por granulometria a laser

Alcance	ACP	BCP
10%	3.0 μm	4.3 μm
50%	12.8 μm	17.7 μm
90%	29.5 μm	39.8 μm
Média	14.8 μm	20.3 μm

Fonte: Próprio Autor

Estes resultados ajudam a prover uma idéia melhor do número de partículas em cada faixa de tamanho. Eles mostram que os resultados da granulometria desviaram consideravelmente dos resultados esperados da faixa de peneiramento. Este desvio é devido à dispersão de partículas agregadas, provocada por surfactantes e pela ultrasonificação na medição por granulometria a laser.

A Tabela 3 mostra os resultados da fisissorção com nitrogênio. A área superficial foi calculada usando o método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), no qual a quantidade adsorvida N é plotada em relação à pressão relativa (P/P_0) de acordo com,

$$\frac{P/P_0}{N(1-P/P_0)} = \frac{1}{N_0C} + \frac{C-1}{N_0C}(P/P_0) \quad (56)$$

onde o parâmetro C está relacionado ao calor de adsorção e liquefação, e N_0 é o número de átomos necessários para cobrir o substrato com uma monocamada, da qual a área superficial pode ser calculada usando o método BJH (BARRET; JOYNER; HALEND, 1951). De acordo com este modelo, na região de condensação capilar, cada incremento na pressão leva a um aumento na espessura da camada adsorvida sobre a parede de poros, e a condensação capilar em poros com um tamanho de núcleo r_c segue a equação de Kelvin,

$$\ln(P/P_0) = \frac{2\gamma\omega_m\cos(\theta)}{RT r_c} \quad (57)$$

onde, γ é a tensão superficial, ω_m é o volume molar e θ é o ângulo de contato.

A Tabela 3 também mostra que o adsorvente tem uma área superficial elevada e um grande volume total de poros. A área superficial elevada nas amostras reforça a observação do MEV de que os pós são compostos de agregados coloidais, o que certamente aumenta a área superficial média, devido à contribuição das várias partículas que compõe os clusters.

Tabela 3- Área superficial e distribuição do tamanho do poro.

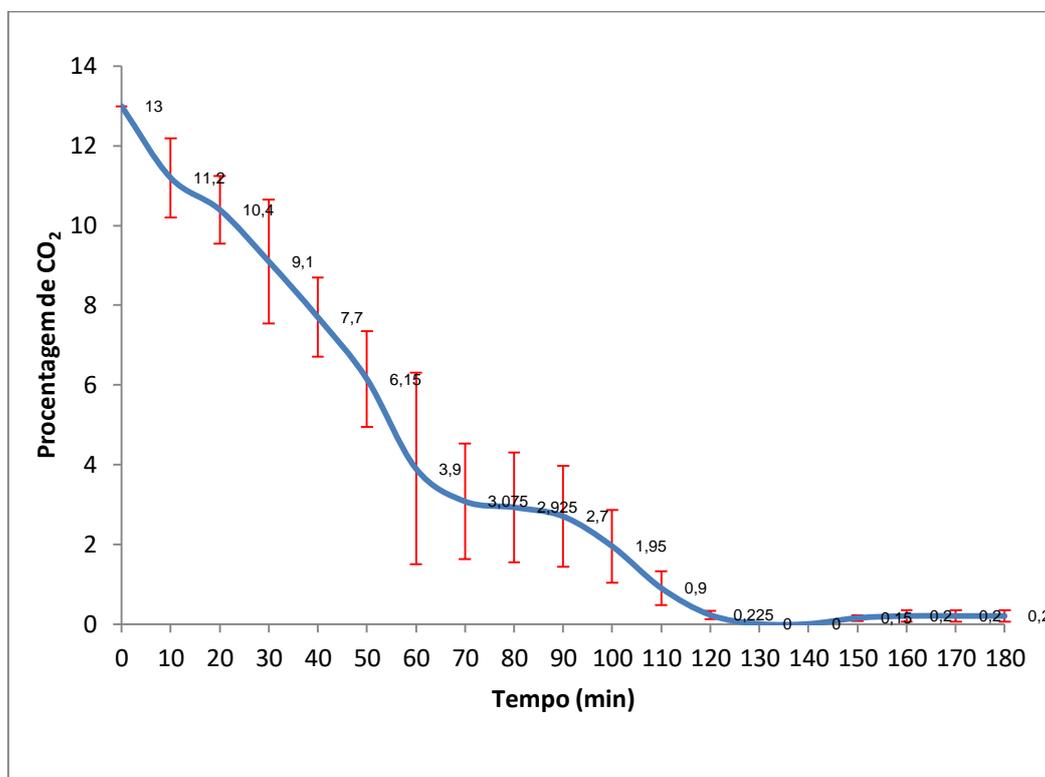
	ACP	BCP
Área Superficial BET (m ² /g)	66 ± 2	4.0 ± 0.2
Volumes de micro- e mesoporos (10 ³ cm ³ /g)	13 ± 1	9 ± 1
Diâmetros dos micro- e mesoporos (angstroms-Å)	17 ± 1	31 ± 1

Fonte: Próprio Autor

Nos testes de adsorção, o ACP foi utilizado por ter apresentado melhor performance para remoção total durante o tempo de teste (180 min.), por isso seu resultado é mostrado na Figura 20.

A Figura 20 mostra o resultado da adsorção no leito fluidizado com vazão de CO₂ de 1Nm³/h (16,7L/min) a 25⁰C, contendo 50g de fosfato de cálcio amorfo, ensaio realizado por 180 minutos, até o início da saturação.

Figura 20 – Resultado do ensaio de adsorção do CO₂ em fosfato de cálcio amorfo no leito fluidizado mostrando uma redução da concentração (%) inicial deste gás no tempo total estimado.

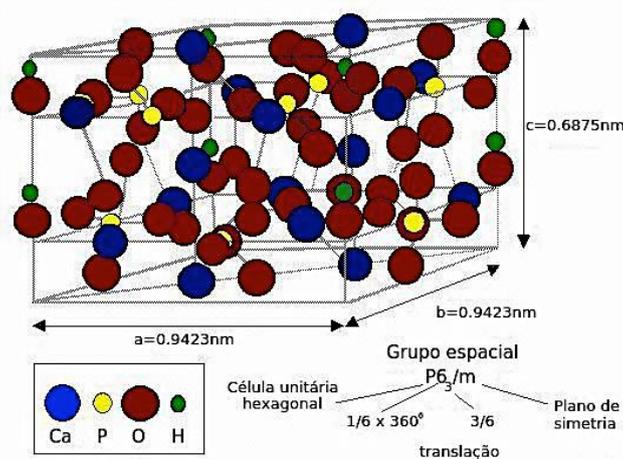


Fonte: Próprio autor

A análise do processo de adsorção até o início da saturação na temperatura ambiente (25^oC) (Figura 20), mostra a eficiência do fosfato de cálcio na adsorção de CO₂. Da concentração inicial (13±1%) até a estabilização em 120 minutos, cerca de 270 litros de CO₂ foram adsorvidos por meio da condensação e redução dos valores de concentração de CO₂. Em seguida, outros 135 litros de CO₂ foram adsorvidos durante a fase de estabilização (120 a 180 min.), totalizando cerca de 405 litros, ou seja, da ordem de 8 litros de CO₂ /g de fosfato de cálcio.

A Figura 21 mostra os parâmetros de rede da célula da hidroxiapatita, sua composição química e o plano de simetria. No parâmetro c podem ocorrer erros devido o empacotamento.

Figura 21 - Célula da hidroxiapatita.



Fonte: BYSTROV et al.(2015).

Para entender a interação entre HA e CO_2 , foi escolhido, dentre a grande variedade de funcionais disponíveis, o funcional de correlação e troca que inclui as interações de van der Waals. Este foi escolhido por melhor reproduzir a estrutura cristalina da hidroxiapatita (HA). Foram calculadas suas constantes de rede com os vários funcionais disponíveis, GGA e vdW-DF (PERDEW *et al*, 1996; DION *et al*, 2004; KLIMES *et al*, 2010; VYDROV; VOORHIS, 2010; BERLAND; HYLDGAARD, 2014) e comparados aos dados experimentais cujos resultados estão na Tabela 4.

Tabela 4- Parâmetros de rede do bulk da hidroxiapatita

Bulk	a	B	c	c/a	Alpha	Beta	Gamma
GGA/PBE	9.52	9.52	7.13	0.749033	90.00	90.00	119.99
vdW-DF/BH	9.41	9.41	7.08	0.751560	90.00	90.00	119.99
vdW-DF/DRSLL	9.62	9.62	7.17	0.745776	90.00	90.00	119.97
vdW-DF/LMKLL	9.4	9.64	7.16	0.742625	90.00	90.00	119.95
vdW-DF/KBM	9.46	9.46	7.09	0.749523	90.00	90.00	119.96
vdW-DF/VV	9.49	9.49	7.09	0.747630	90.00	90.00	119.96
Exp.[DION, 2004]	9.430	9.430	6.891	0.730753	90	90	120

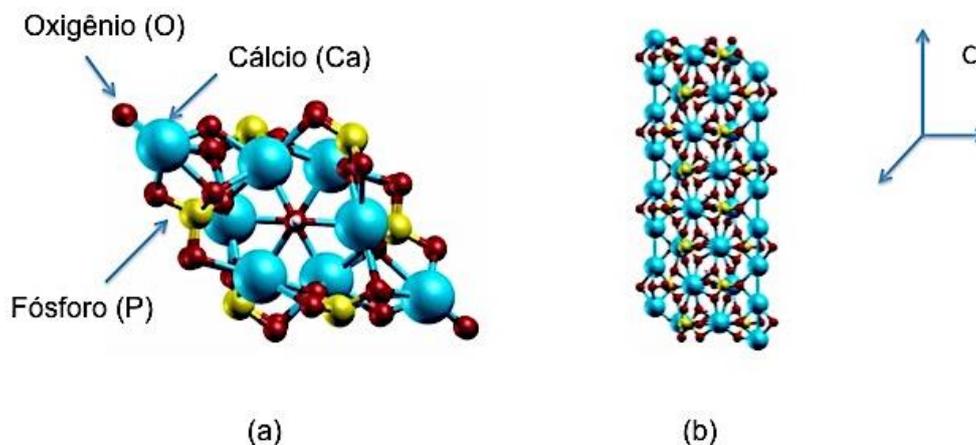
Fonte: Próprio Autor

A Tabela 4 mostra os parâmetros de equilíbrio da célula unitária da hidroxiapatita (HAp), Figura 22, calculados com os vários funcionais de troca e correlação. Os cálculos foram realizados utilizando otimização das posições atômicas e dos vetores de rede com um critério de convergência do stress de 0.1GPa (gigapascal) e todas as geometrias foram otimizadas até que a força máxima em qualquer átomo fosse menor que 10meV/Å (ver APÊNDICE D). As diferenças percentuais dos valores calculados para o valor experimental (desvio máximo) é, em média, de 4.1% para todos os funcionais testados. As maiores diferenças estão nos cálculos do parâmetro de rede c (maior erro) da célula unitária. Dos funcionais utilizados, o que apresentou melhor concordância com os valores experimentais foi o vdW-DF/BH (BERLAND; HYLDGAARD, 2014). A última linha da tabela apresenta uma referência a parâmetros experimentais (DION *et al*, 2004).

O objetivo por trás dos testes dos funcionais foi escolher um que melhor descrevesse as propriedades da HAp, em relação ao experimento. Além disso, foi necessário utilizar um funcional que levasse em consideração as interações de van der Waals (vdW) para descrever as interações de longo alcance entre CO₂ e HAp. Foram construídos, então, modelos para superfícies da HAp e utilizado esse funcional (vdW-DF/BH) nos cálculos para estudar as interações HA – CO₂.

Para estudar a adsorção do CO₂ nas superfícies da HAp, foram utilizadas superfícies periódicas da HAp obtidas a partir de um modelo de slab (laje) de espessura finita da clivagem do cristal da HAp. Foi usado inicialmente um modelo de slab (laje) correspondente à superfície (0001), que é a dominante e a mais selecionada para estudos deste tipo (DE LEEUW, 2004), (ver Figura 22). O estudo foi então focado nesta face específica, com terminação (Ca)₄(PO₄)₃OH.

Figura 22 - (a) vista de cima e (b) vista lateral da célula unitária da superfície (0001) da HAp com o vetor c mostrando a orientação da célula.



Fonte: Próprio Autor

A Figura 22(a) mostra a disposição dos átomos de cálcio vistos de cima formando uma configuração hexagonal. A Figura 22(b) mostra uma repetição desta configuração hexagonal ao longo do vetor c (como na Figura 21) deste slab (laje) visto lateralmente.

A espessura do slab corresponde a quatro repetições na direção do vetor c resultando em uma espessura de 28.3\AA e apenas uma célula unitária nas direções dos vetores $a = b = 9.41\text{\AA}$ (Tabela 4). A região de vácuo (caixa) utilizada foi de 37.7\AA . Essa região utilizada é tal que não tenha interação entre as imagens repetidas na direção perpendicular à superfície. Como foi utilizado um código com base local de alcance finito (SIESTA), há um ponto em que não mais existirá essa interação. Foi realizado inicialmente o cálculo do cristal da HAp com uma super célula correspondente ao slab dessa superfície e a partir de suas posições atômicas e vetores de rede otimizados foi realizado o cálculo da superfície. Para isso, foi imposto um vínculo de posições atômicas fixas nos átomos do centro do slab, correspondendo a duas células unitárias. A estabilidade da superfície é medida pela energia de superfície sendo, aproximadamente, a energia necessária para realizar a clivagem do cristal de HAp (DE LEEUW, 2010). A energia de formação da superfície foi calculada

(aproximadamente) como a diferença de energia entre as energias totais do slab e do bulk (ZHU; WU, 2004; RI, 2016):

$$E_{surf} = (E_{slab} - nE_{bulk})/2A \quad (58)$$

onde E_{surf} é a energia da superfície, E_{slab} é a energia da supercélula do slab, n o número de células unitárias usadas no modelo e A , a área total da superfície por célula unitária (ZHU; WU, 2004; RI *et al*, 2016). Para a superfície estudada foi obtido $E_{surf} = 1.075 \text{ J/m}^2$ que está de acordo com cálculos semelhantes realizados na literatura (RI, 2016).

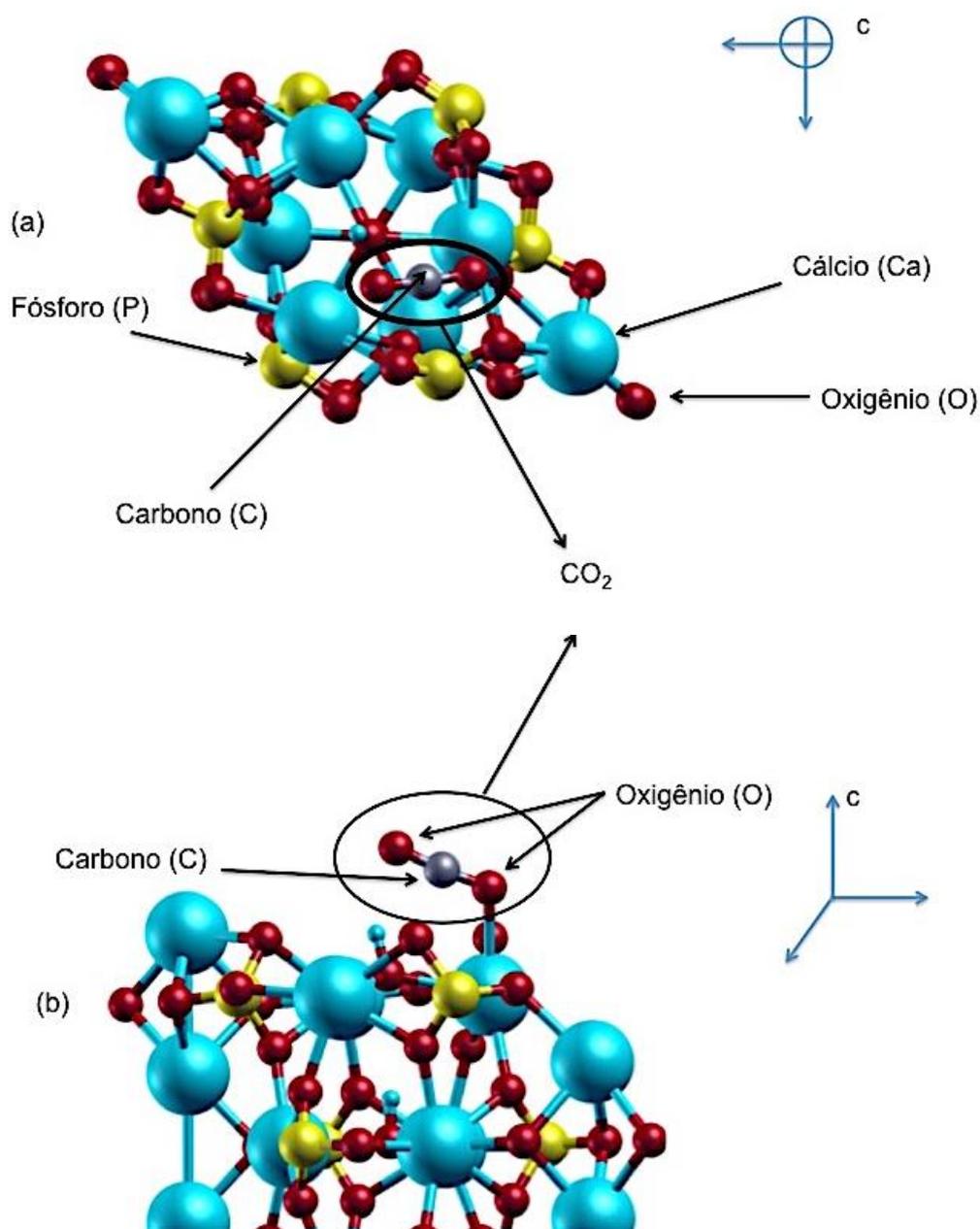
A parte final desse trabalho foi simular a adsorção da molécula de CO_2 nas superfícies da HAp através de simulações computacionais. Para verificar a estabilidade energética em cada sítio das superfícies, foi calculada a energia de ligação do CO_2 com a hidroxiapatita como:

$$E_b = E_{HAp+CO_2} - E_{HAp} - E_{CO_2} \quad (59)$$

Onde E_{HAp+CO_2} , E_{HAp} , E_{CO_2} são a energia total do sistema composto da superfície da hidroxiapatita junto com CO_2 , energia total da superfície da hidroxiapatita isolada e a energia total da molécula de CO_2 isolada, respectivamente. Para simular a molécula de CO_2 , foi feito um cálculo do tipo de molécula no SIESTA de forma que os vetores de rede escolhidos representem uma molécula completamente isolada. Neste caso, foi obtido $E_{CO_2} = -1054.64 \text{ eV}$ e para superfície (0001) da HAp pura, $E_{HAp} = -56716.44 \text{ eV}$.

Dentro do slab da HAp existem vários sítios possíveis em que podemos verificar a energia de ligação do CO_2 . Numa primeira simulação (cálculo) foi escolhido o CO_2 em cima do OH de forma horizontal em relação à superfície. O resultado da geometria otimizada é apresentada na Figura 23.

Figura 23 - (a) Ligação do átomo de oxigênio do CO₂ vista de cima e (b) Átomo de oxigênio do CO₂ ligado ao cálcio vista lateralmente do posicionamento do CO₂ no sítio OH. Em (b) a figura foi cortada do slab para facilitar a visualização.



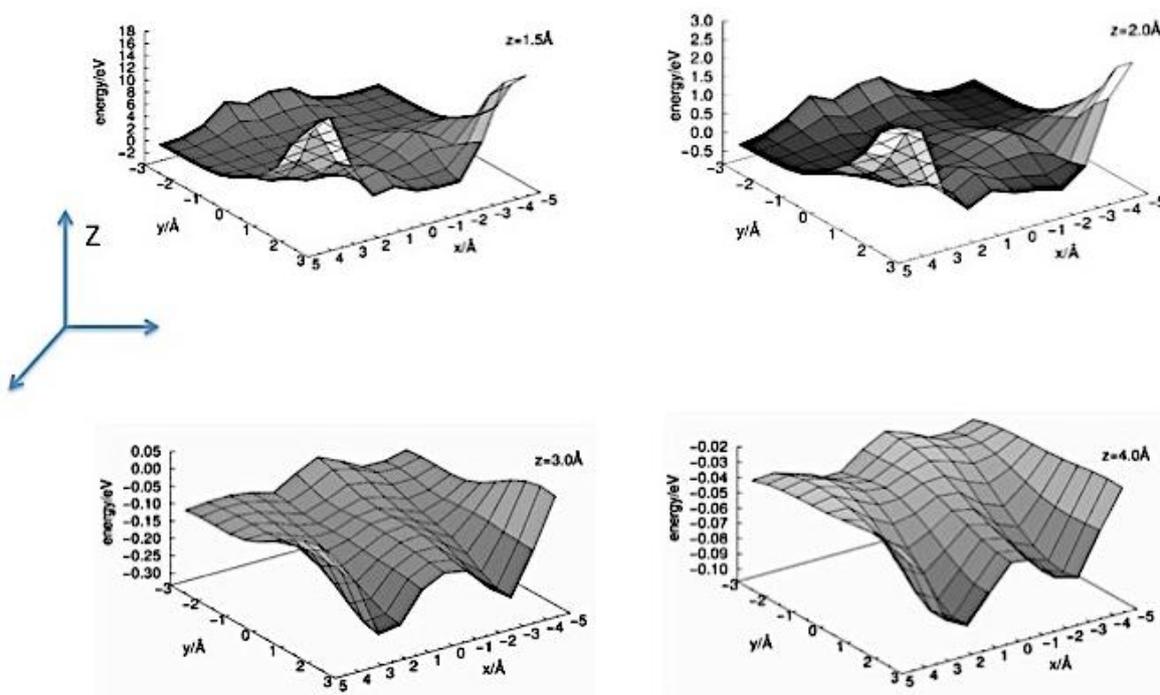
Fonte: Próprio autor

Para esse caso, todas as geometrias foram otimizadas até que a força máxima em qualquer átomo fosse menor que $10\text{meV}/\text{Å}$, mas os vetores de rede, fixos. O vínculo com os átomos do centro do slab fixos também foi mantido. Para essa configuração, a energia de ligação calculada é de -0.71eV , obtida a partir da equação 59. É possível notar que um dos átomos de oxigênio do CO_2 faz uma ligação com um cálcio (Ca) da superfície, ficando a uma distância de 2.6Å deste, enquanto o outro átomo de oxigênio faz uma ponte com o OH da superfície (Figura 20(b)).

Esse resultado mostra que, provavelmente, as moléculas de CO_2 tenderão a fazer ligação com os átomos de cálcio (Ca) da superfície, tendo, portanto, uma possível saturação. Serão necessários cálculos aumentando-se o número de moléculas de CO_2 para testar essa hipótese. Antes disso, a fim de avaliar a variação de energia de ligação em toda a superfície (0001), foram feitos cálculos com geometria fixa, e para alturas específicas, varrendo todas as posições da superfície com a molécula estando tanto na horizontal quanto na vertical. A partir desses cálculos foi possível criar superfícies de energia que mostram os pontos nos quais a molécula fica mais fortemente ligada à superfície.

Para determinar o local de ataque preferencial de CO_2 , foi escolhida primeiramente uma única molécula de CO_2 como prova, mantendo a molécula paralelamente à superfície e realizada uma grade de 122 cálculos (sem otimização da geometria) para quatro valores diferentes das alturas HAp- CO_2 (totalizando 488 pontos de energia). Mantendo a molécula perpendicular à superfície, foi realizada outra grade de cálculos, totalizando 363 pontos de energia. Considerando todos os pontos de energia calculados, aquele com mais baixa energia de ligação (mais estável) correspondeu à configuração paralela, como é mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Gráfico 3D da energia de ligação do CO₂ em várias posições em relação à laje HAp, como mostra o vetor ao lado das figuras.



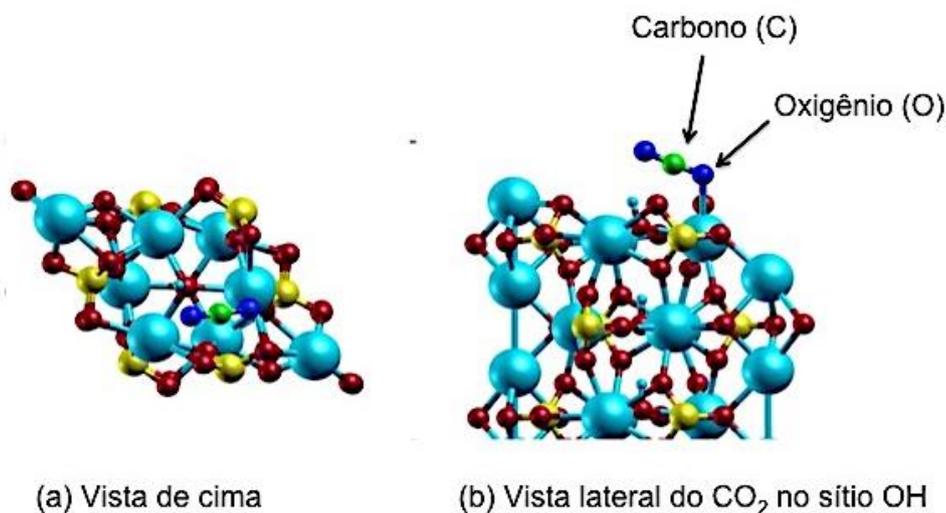
Fonte: Próprio autor

Verificou-se que quando esse CO₂ está a 4Å da HAp, os mínimos da paisagem de energia são muito rasos, correspondendo a interações de longo alcance. A maior energia de ligação foi obtida para a distância mais próxima de CO₂-HAp, indicando a formação de ligações químicas. Também é visto que uma parte muito repulsiva é obtida.

No ponto mais baixo obtido, foi realizada uma otimização de geometria para relaxá-la e obter o mínimo global da interação HAp-CO₂.

Também foi realizada uma otimização da geometria a fim de obter uma configuração relaxada do sistema. A energia de ligação obtida foi de -0.34eV (Figura 25).

Figura 25 – Geometria otimizada do sistema.



Fonte: Próprio autor

Para verificar este resultado, foi calculado o quanto a energia da superfície muda após a adsorção do CO₂. Quando as moléculas de CO₂ estão presentes, a energia da superfície da equação (58) é mudada para:

$$E_{surf} = (E_{HA+nCO_2} - E_{bulk} - nE_{CO_2})/2A \quad (60)$$

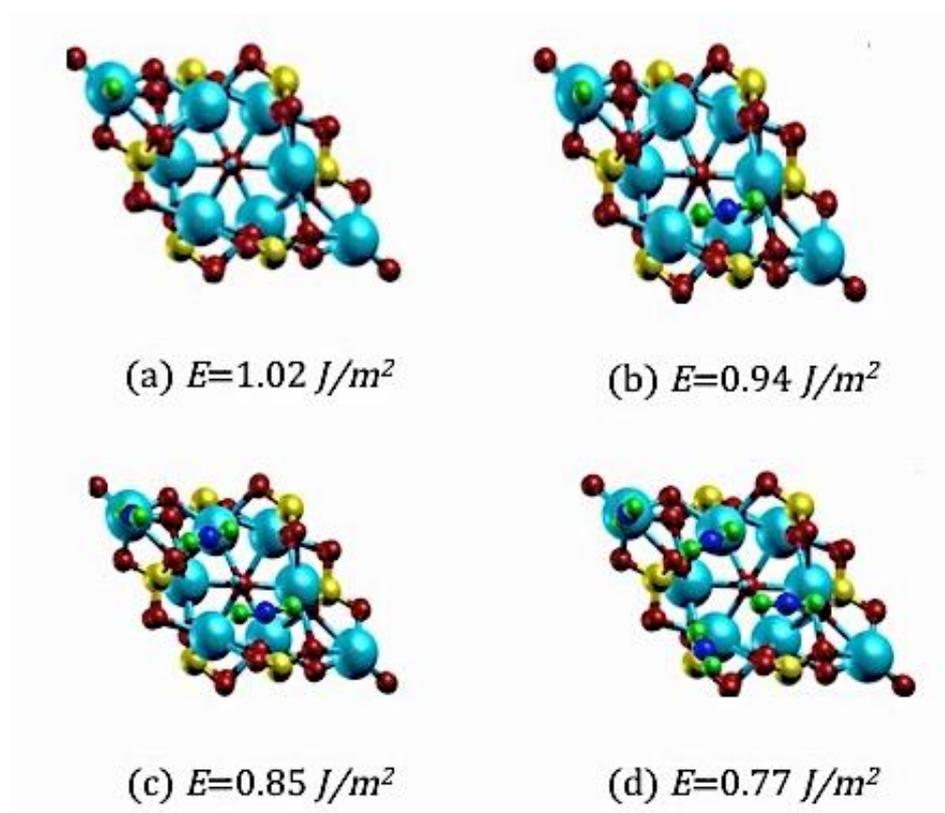
onde, n é o número de moléculas adsorvidas.

Usando valores experimentais para a área de uma única molécula como, 21.8Å² e 25.3Å² (WALKER Jr; KINI, 1965; McCLELLAN *et al*, 1967; KIM *et al*, 2016), é obtida uma cobertura de 28,4% e 32,9%. Por outro lado, ao considerar a porcentagem de sítios de Ca, um valor similar de 25% de cobertura é obtido, uma vez que existem quatro átomos de Ca (na superfície) por célula unitária. Para a configuração apresentada na Figura 22, a energia foi reduzida de 1.08J/m² para 1.00J/m². De qualquer forma esses resultados mostram, qualitativamente, a função de uma única molécula de CO₂ em estabilizar a superfície da hidroxiapatita (HA). Entretanto, esta única molécula ocupa uma fração considerável da célula unitária.

No experimento, pode haver mais do que uma única molécula por célula unitária. Por isso a mudança na energia da superfície deve ser avaliada, quando mais moléculas de CO₂ são acrescentadas.

Desde que uma saturação da superfície tem ocorrido nos experimentos, foram realizados cálculos adicionais, incluindo até quatro moléculas, todas adsorvidas nos sítios do Cálcio (Ca). As geometrias otimizadas para cada caso e as energias de superfície obtidas neste processo, são mostradas na Figura 26.

Figura 26 – Geometrias otimizadas e energias de superfície na adsorção de (a) uma molécula de CO₂, (b) duas moléculas de CO₂, (c) três moléculas de CO₂, (d) quatro moléculas de CO₂. As moléculas do CO₂ estão destacadas com o carbono em cor azul e o oxigênio em cor verde.



Fonte: Próprio autor

A energia da superfície obtida para uma, duas, três e quatro moléculas de CO₂ foram 1.02, 0.94, 0.85 e 0.77 J/m², respectivamente. Em (d), que é próximo a uma cobertura de 100%, houve redução de 29% na energia de superfície, confirmando que moléculas de CO₂ tem função estabilizadora nas superfícies ricas em fosfatos de cálcio.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com relação à parte experimental observou-se, através da caracterização realizada, que o fosfato de cálcio possui elevada pureza, alta superfície específica e grande volume de microporos. Os dados de parâmetros de produção e propriedades físico-químicas demonstraram experimentalmente que o material possui elevada capacidade de adsorção e, portanto, poderá ter uma boa performance para o sequestro do CO₂. Assim, dados os parâmetros físico-químicos, ocorre redução dos níveis de CO₂ em função da minimização das energias dos sistemas envolvidos (efeito termodinâmico), imobilizando este gás.

Com relação à parte teórico/computacional, os resultados abrangidos neste trabalho mostraram que é possível modelar o processo de adsorção conhecendo-se as energias envolvidas no processo e desenvolver um modelo computacional para o processo.

A parte teórico/computacional mostrou, através dos cálculos, que a utilização da geometria fixa a partir da qual foram criadas as superfícies de energias onde as moléculas de CO₂ estariam ligadas, estava relacionada com os mínimos de energia obtidos para a distância mais próxima de CO₂-HAp. Através desta técnica, pode-se fazer previsões da possibilidade de calcular a ordem de grandeza da energia total aproximada dispendida no processo de saturação da superfície do adsorvente (HAp) com o CO₂.

O modelo vdW-DF/BH mostrou ser o melhor para ser empregado nos cálculos teóricos e eles foram utilizados na construção dos modelos para a superfície da HAp.

Com os resultados obtidos nos ensaios do CO₂ (apresentados neste trabalho) e o aprimoramento de aplicação das técnicas dos cálculos teóricos que foram empregados, a perspectiva é a utilização da HAp para a contribuição nos estudos de redução das emissões deste gás em processos industriais (mitigação).

Como parte integrante deste trabalho foi publicado o artigo com título “Adsorption of CO₂ on biphasic and amorphous calcium phosphates: An experimental and theoretical analysis” na revista Chemical Physics Letters v. 714, pp. 143-148, 2019.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABANADES, J.C. *et al.* **Emerging CO₂ capture systems**. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015.

AMJAD, Z. **Calcium phosphates in biological and industrial systems**. [SL]: Kluwer Academic Publishers, 1998, 507p.

AMMI, D.; ZIANE, A.; MOKRANI, A. **Torsional effects on the optical properties of PPV and PPP**. Computational Materials Science, v. 69, p. 344-349, 2013.

ANDRADE, M. D.; SOBRINHO, A. M. C.; MALBOUISSON, L. A. C. **Non-linearity of the Hartree-Fock equations: Multiple Hartree-Fock solutions**. Journal of Molecular Modeling. V. 23, p. 291, 2017.

ANDREW, R. C.; SALAGARAM, T; CHETTY, N.; **Visualising higher order Brillouin zones with applications**. European Journal of Physics, v. 38, 035501, p. 14, 2017.

ARAÚJO, I. S; VEIT, E. A; MOREIRA, M. A. Um estudo sobre o desempenho de alunos de Física usuários da ferramenta computacional Modellus www.if.ufrgs.br/cref/ntef/producao/IV_ENPEC.pdf. Acesso em: 30/10/17.

BANDYOPADHYAY, A. PhD. **Carbon capture and storage: CO₂ management technologies**. Ontario: Apple Academic press, 2014.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; J. AM. Chem. SOC. 73, p. 373-380, 1951.

BELAYADI, A.; BOURAHLA, B.; **A theoretical model to compute the localized electronic states at the surface of hexagonal structures with different coupling orbitals**. Surface Science, v. 675, pp. 1-14, 2018.

BIGI, A; BOANINI, E; GAZZANO, M; **Ion substitution in biological and synthetic apatites**. Biomineralization and Biomaterials Fundamentals and applications.(eds Aparicio, C & Ginebra, MP), p. 235-266, 2015.

BLINDER, S. M. **Basic concepts of self-consistent-field theory**. American Journal of Physics, v. 33(6), p. 431-443, 1965.

BOTTA, F. *et al.*; **Quantifying stock return distributions in financial markets**. PLOS ONE 10(9): e0135600. doi: 10.1371/journal.pone.0135600. September, 2015.

BRASIL, H. *et al.*; **Síntese e caracterização de material híbrido tipo Hidrotalcita-Hidroxiapatita**. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, p. 13471-13478, 2015.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Estimativas anuais de emissão de gases de efeito estufa no Brasil**. 2 .ed, 2014, 168p.

BROMMER, K. D.; NEEDELS, M; LARSON, B. E.; JOANNOPOULOS, J. D. Physical Review Letters, v. 68, p. 1355, 1992.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; J. Am. Chem. SOC. 60, p. 309-319, 1938.

BURKE, K.; CANCIO, A.; GOULD, T.; PITTALIS, S.. **Locality of correlation in density functional theory.** The Journal of Chemical Physics, v.145(5), 2016.

CALLISTER, W. D.; **Fundamentals of materials science and engineering:** John Wiley & Sons Inc. 2001.

CAPELLE, K. **A bird's-eye view of density functional theory.** Brazilian Journal of Physics, v. 36, n.4A, p.1318-1343, 2006.

CHOU, C.T. Carbon dioxide separation and capture for global warming mitigation. **Journal of Advancement in Engineering and Technology.** v.1, p.1-4, 2013.

CHUREEMART, J.; CUADRADO, R.; CHUREEMART, P.; CHANTRELL, R. W. **Multiscale modeling of spin transport across a diffuse interface.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 443, p. 287-292, 2017.

COLES, B. R.; CAPLIN, A.D.; **The electronic structures of solids.** 1. ed. London: Hill Street, 1976.

COTAR, C.; FRIESEKE, G.; PASS, B. **Infinite-body optimal transport with coulomb cost.** Calculus Variational, v. 54, p.717-742, 2015.

COULAUD, O.; BORDAT, P.; FAYON, P.; LEBRIS, V.; BARAILLE, I.; BROWN, R. **Extensions of the siesta dft code for simulation of molecules.** arXiv.org, 2013.

CREAMER, A.E.; GAO, B. **Carbon dioxide capture:** an effective way to combat global warning. Springer International Publishing AG, 57p., 2015.

CUADRADO, R.; CERDÁ, J. I. **Fully relativistic pseudopotential formalism under an atomic orbital basis: spin-orbit splittings and magnetic anisotropies.** Journal of Physics: Condensed Matter, v. 24, p. 086005-086020, 2012.

DALMNICO, G.M.L.; FRAN CZAK, P. F.; LEVANDOWSKI, Jr.N.; CAMARGO, N. H.A.; DALLABRIDA, A.L.; DA COSTA, B.D.; GIL, O.G.; CAMBRA-MOO, O.; RODRIGUEZ, M.A.; CANILLAS, M. **An in vivo study on bone formation behavior of microporous granular calcium phosphate.** Biomaterials Science, v. 5(7), pp. 1315-1325, 2017.

DE LEEUW, N. H.; **Computer simulations of structures and properties of biomaterial hydroxyapatite.** Journal of Materials Chemistry, v. 20, p. 5376-5389, 2010.

DEITZ, V.R.; CARPENTER, F. G.; ARNOLD, R.G. Interaction of carbon dioxide with carbon adsorbents below 400°C. In: BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, 6. 1963, Pittsburgh. **Proceedings...** Pittsburgh, 1963, 35p.

DIESTLER, D. J.; KENFACK, A.; MANZ, J.; PAULUS, B.; PEREZ-TORREZ, J. F.; POHL, V. **Computation of the Electronic Flux Density in the Born-Oppenheimer Approximation.** Journal of Physical Chemistry, v. 1117, p. 8519-8527, 2013.

DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRODER, E.; LANGRETH, C.; LUNDQVIST, B. I. **van der Waals density functional for general geometries**. *Physics Review Letters*, v. 92(24), p. 246401, 2004.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos Multieletrônicos-Estados Fundamentais e Excitação por Raios X**. 24. ed. São Paulo: Elsevier Editora Ltda, 1979. 928p.

ENGEL, E.; **Exact exchange plane-wave pseudopotential calculations for slabs: Extending the width of the vacuum**. *Physical Review B*, v. 97 (15), pp. 2469-9950, 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2013**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2015. Disponível em: <http://www.epa.gov/climatechange/Downloads/ghgemissions/US-GHG-Inventory-2015-Main-Text.pdf>. Acesso em: 15 Mar. 2017.

FANG, B.; ENGLERT, B. **Density functional of a two-dimensional gas of dipolar atoms: Thomas-Fermi-Dirac treatment**. *Physical Review A*, v. 83(5), p. 052517, 2011.

FARRARO, T. J. *“Neoclassical theorizing formalization” in “Mathematical ideas and sociological theory, Special Issue of the Journal of Mathematical Sociology”*. London: Gordon and Breach, p. 149, 1984.

FENG, B.; ZHANG, H. **Stability of standing waves for the fractional Schrödinger-Hartree equation**. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, v. 460, p. 352-364, 2017.

FERNÁNDEZ, J. J.; TABLERO, C.; WAHNÓN, P. **Development and implementation of the exact exchange method for semiconductors using a localized basis set**. *Computational Materials Science*, v. 28(2), p. 274-286, 2003.

FOWLER, D.E; BARTH, J. V.; **Structure and dynamics of the Cu (001) surface investigated by medium-energy ion scattering**. *Physics Review*, B52, v. 2117, 1995.

FRANCIS, G. P.; **Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations**. *Journal of Physics: Condensed Matter* [0953-8984], v. 2 (19), pp. 4395-4404, 1990.

FRANÇA, V.; COE, J. P.; D’AMICO, I. **Testing density- functional approximations on a lattice and the limits of the related Hohenberg-Kohn-type theorem**. 1708.08952 v1 [quant-ph], 2017.

GIDOPOULOS, N. I.; GROSS, E. K. U. **Electronic non-adiabatic states: Towards a density functional theory beyond the Born-Oppenheimer approximation**. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. v. 372 (2011), p. 20130059, 2014.

GONÇALVES, E. A. **Desenvolvimento de fosfato de cálcio trifásico para adsorção de CO₂ em leito fluidizado por meio da técnica Pressure Swing**

Adsorption (PSA). 97f. Dissertação (Mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET/MG, Minas Gerais.

GONIS, A. **Generalization of the variational principle and the Hohenberg and Kohn theorems for excited states of Fermion systems.** Physics Letters A, v. 381(1), p. 48-52, 2017.

HALLOUN, I. Schematic modeling for meaningful learning of physics. Journal of Research in Science Teaching, New York, v. 33, n. 9, p. 1019-1041, Nov. 1996.

HARRISON, W. A.. **Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond.** Dover, 1989.

HENDERSON, M. A.; EPLING, W. S.; PERKINS, C. L.; PEDEN, C. H. F.; DIEBOLD, U. Journal Physical Chemistry, B 103, p. 5328, 1999.

HESTER, R.E.; HARRISON, R.M. Carbon capture: sequestration and storage, issues in environmental science and technology. **RSC Publishing**, v. 29, 325p, 2010.

HO, G.; ONG, M. T.; CASPERSEN, K. J.; CARTER, E. A.; **Energetics and kinetics of vacancy diffusion and aggregation in shocked aluminium via orbital-free density functional theory.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 9, n. 36, pp. 4951-4966, 2007.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous electron gas.** Phys. Rev., v.136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

HUDSON, J. B. **Surface Science: An Introduction.** Butterworth-Heinemann, Boston, 1992.

IPCC. **Climate change 2014: mitigation of climate change.** Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (Eds.)]. Geneva Switzerland: IPCC, 151 p. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_full.pdf> Acesso em: 5 May 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. **World energy outlook special report.** Paris, França, 2015. 200p. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublication/WEO2015SpecialReportonEnergyandClimateChange.pdf>>. Acesso em: 7 Jun. 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **CO₂ emissions from fuel combustions: highlights.** Paris, França, 2015. 138p. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2015.pdf>>. Acesso em: 19 Mar. 2017.

JAIN, A.; SHIN, Y.; PERSSON, K. A.. **Computational predictions of energy materials using density functional theory.** Nature Rev. Mater., v. 1, p. 1-13, 2016.

JECKO, T. **On the treatment of the Born-Oppenheimer approximation.** Journal of Mathematical Physics, v. 55(5), 2014.

JONES, R. O. **Density functional theory: its origins, rise to prominence and future.** Rev. Mod. Phys. v. 87, p. 897-923, 2015.

JULIEN, M.; KHAIROUN, I.; LEGEROS, R. Z.; DELPLACE, S.; PILET, P.; WEISS, P.; DACULSI, G.; BOULER, J. M.; GUICHEUX, J.; **Physico-chemical-mechanical and in vitro biological properties of calcium phosphate cements with doped amorphous calcium phosphates.** *Biomaterials*, v. 28, n. 6, p. 956-965, 2007.

KAHROS, A.; SCHWARTZ, B. J. **Going beyond the frozen core approximation: Development of coordinate-dependent pseudopotentials and application to Na.** *Journal of Chemical Physics*, v. 138(5), p. 54110-54119, 2013.

KIM, K. C.; YON, T. U.; BAE, Y. S.; *Microporous Mesoporous Matter*, v. 224, pp. 294-301, 2016.

KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics.** 8. Ed. John Wiley & Sons, 2004. 704p.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. **Efficacious form for model pseudopotentials.** *Physics Review Letters*, v. 48(20), p.1425-1428, 1982.

KLIMES, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A.; *J. Phys. Condens. Matter*, v. 22, 2010.

KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-consistent equations including Exchange and correlation effects.** *Physics Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133- A1138, 1965.

KOKALJ, A. *Computational Materials Science*. v. 28, p. 77-384, 2003.

KRAVANJA, Z. et al.. Recent advances in green energy and product productions, environmentally friendly, healthier and safer technologies and processes, CO₂ capturing, storage and recycling, and sustainability assessment in decision-making. **Clean Technology Environment Policy**. V. 17, p. 1119-1126, 2015.

KUCKSHINRICHS, W.; HAKE, J.F. **Carbon capture, storage and use: technical, economic, environmental and societal perspectives.** New York: Springer International Publishing, 2014. 347p.

KUKUSHKIN, I. V.; SCHMULZ, S. **Fermi liquid effects and quasiparticle mass renormalization in a system of two-dimensional electrons with strong interaction.** *JETP Letters*, v. 101(10), p. 693-698, 2015.

KWON, K. D.; SPOSITO, G.. **Dirac's dream: Understanding metal sorption by geomeia using density functional theory.** *Chemical Geology*, v. 464, p. 4-13, 2017.

LAESTADIUS, A.; BENEDICKS, M.. **Hohenberg-Kohn theorems in the presence of magnetic field.** *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 114(12), p. 782-795, 2014.

LEBEDEV, N.; GRIVA, I.; BLOM, A.; TENDER, L. M.; **Effect of iron doping on protein molecular conductance.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20 (20), pp. 14072-14081, 2018.

- L. D. LANDAU. **Oscillations in a Fermi liquid**. JETP, v. 5(1), p. 101, 1957.
- LEACH, A. **Molecular Modelling: Principles and Applications**. 2^a ed. Prentice Hall, 2001.
- LEE, J.; C. SORESCU, D.; LEE, J. G.; DOUGHERTY, D.; **Supramolecular clusters and chains of 2,6-dimethylpyridine on Cu (110): Observation of dynamics configuration change with real-space surface science techniques and DFT calculations**. Surface Science, v. 652, C, p. 82-90, 2016.
- LEE, K.; MURRAY, E. D.; KONG, I.; LUNDQUIST, B. I.; LANGRETH, D. C.; Phys. Rev. B, Condens. Matter Mater. Phys.
- LEEUWENBURGH, S. C.; WOLKE, J. G.; SCHOONMAN, J.; **Influence of precursor solution parameters on chemical properties of calcium phosphate coatings prepared using electrostatic spray deposition (EDS)**. Biomaterials, v. 25, n. 4, p. 641-649, 2004.
- LEUNG, D.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 427-439, 2014.
- LI, H.; XUE, F.; BAI, J.; CHU, C. L.; **Effects of sodium stearate on the surface properties of beta-calcium phosphate**. Materials Letter, v. 161, p. 455-458, 2015.
- LITSAREV, M. S.; IVANOV, O. V. **System of Matrix- Vector Equations in the Multiconfiguration Hartree-Fock Method**. Bulletin of the Lebedev Physics Institute, v. 37, n. 9, p. 284-290, 2010.
- LIU, W. *et al.* Critical material and process issues for CO₂ separation from coal-powered plants. **Chemistry and Materials Science**. v. 61, n. 4, p. 36-44, 2009.
- LIU, X.; WEN, Z.; WANG, X.; ULBRICH, M.; YUAN, Y. **On the analysis of the discretized Kohn-Sham density functional theory**. arXiv: 1402.5052v1 [physics.Comp-ph], 2014.
- LU, C.; KUANG, X.; LU, Z.; MAO, A.; MA, Y.; **Determination of structures, stabilities and electronic properties for bimetallic cesium-doped gold cluster: A Density Functional Theory study**. Journal of Physical Chemistry A. v. 115 (33), pp. 9273-9281, 2011.
- LUKANIN, D.; HOLDER, A.; JOSHI, A. **Multiphase porous medium adsorption/desorption model for CO₂ capture applications**. AIChE Annual Meeting; Sustainable Engineering Forum, 2011.
- McCLELLAN, A.; HARNSBERGER, H. F.; DE LEEUW, N. H.; J. Colloid Interface Sci, v. 23, pp. 577-599, 1967.
- MAITI, A.; BOURCIER, W. L.; AINES, R. D. **Atomistic modeling of CO₂ capture in primary and tertiary amines- Heat of absorption and density changes**. Chemical Physics Letters, v.509 (1-3), p. 25-28, 2011.
- MANCERA, L. A.; BEHM, R. J.; GRO, A.; **Structure and local reactivity of PdAg/Pd(111) surface alloys**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 15, n. 5, pp. 1497-1508, 2013.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure**. Cambridge University Press, Cambridge, 2005, pp. 482-484.

MAUPERTUIS, P. L. M. **Accord de diferentes loix de la nature qui avaient jusqu'ici paru incompatible**. In: *Memories de l'Academie Royale de Sciences*, p. 417, 1774.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HANRRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. Singapore McGraw Hill, 2001. 1154p.

MENDOZA, M.; SUCCI, S.; HERRMANN, H. J. **Kinetic formulation of the Kohn-Sham equations for ab initio electronic structure calculations**. *Physics Review Letters*, v. 113(9), p. 096402, 2014.

MENG, Q.; WANG, Z.; SAEN, Y.; YAN, B.; WANG, S.; MA, X.; **DFT and DRIFTS studies of the oxidative carbonylation of methanol over-Cu₂Cl(OH)₃ : the influence of Cl**. *RSC Advances*, v. 2(23), pp. 8752-8761, 2012.

MOHN, D.; DOEBELIN, N.; TADIER, S.; BERNABEI, R.; LUECHINGER, N.; STARK, W.; BOHNER, M.; **Reactivity, of calcium phosphate nanoparticles prepared by flame spray synthesis as precursors for calcium phosphate cements**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 36, p. 13963-13972, 2011.

MORZAN, U. N.; RAMÍREZ, F. F.; OVIEDO, M. B.; SÁNCHEZ, C. G.; SCHERLIS, D. A.; GONZÁLEZ LEBRERO, M. C. **Electron dynamics in complex environments with real-time time dependent density functional theory in a QM-MM framework**. *Journal of Chemical Physics*, v. 140, p. 164105, 2014.

NEVEUX, T.; LE MOULLEC, Y.; CORRIEU, J. P.; FAVRE, E. **Modeling CO₂ capture in Amine solvents: Prediction of performance and insights on limiting phenomena**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52 (11), p. 4266-4279, 2013.

OLIVEIRA, M. J. T.; BOTTI, S.; MARQUES, M. A. L. **Modeling van der Waals interactions between proteins and inorganic surfaces from time-dependent density functional theory calculations**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13(33), p. 15055-15061, 2011.

PAINEL brasileiro de mudanças climáticas - PBMC, 2011. País poderá viver drama climático em 2040, indicam estudos da Presidência. Disponível em: <<http://www.pbmc.coppe.ufrj.br/pt/noticias/513-pais-podera-viver-drama-climatico-em-2040-indicam-estudos-da-presidencia>>. Acesso em: 5 jun. 2016.

PAPIOR, N. R.; CALOGERO, G.; BRANDBYGE, M.; **Simple and efficient Icao basis sets for diffuse states in carbon nanostructures**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 30 (25), p. 25 LT01, 2018.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density functional theory of atoms and molecules**. Oxford University Press, Clarendon, New York, Oxford, 1989.

PAWLAK, T.; PALUCH, P.; TRZECIAK-KARLIKOWSKA, K.; JEZIORNA, A.; POTRZEBOWSKI, M. J.; **Study of the thermal processes in molecular**

crystals of peptides by means of NMR crystallography. CrystEngComm, v. 15(43), pp. 8680-8692, 2013.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. **Generalized gradient approximation made simple.** Physics Review Letters, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PLAKHUTIN, B. N. **General form of the total one-electron hamiltonian in the restricted open shell Hartree-Fock method.** Journal of Structural Chemistry, v. 55, n. 6, p. 1001-1009, 2014.

POSTMAN, N. **Tecnopólio: a rendição da cultura à tecnologia.** São Paulo: Nobel, 1994.

QIN, X.; SHANG, H.; XIANG, H.; LI, Z.; YANG, J. **HONPAS: A linear scaling open-source solution for large systems simulations.** International Journal of Quantum Chemistry, v. 115(10), p. 647-655, 2015.

RAO, B. K.; VERMA, M. L.; **First principles study of 0.75 AgI ; 0.25 AgCl: A density functional approach.** Chemical Physics Letters, v. 661, p. 157-160, 2016.

REED, S. C.; CRITES, R. W.; MIDDLEBROOKS, E. J. **Natural Systems for Waste Management and Treatment** - 2nd ed. McGraw Hill, New York, p. 173-284, 1995.

RI, M.; YU, C.; JANG, Y.; KIM, S. **Ab initio investigation of the adsorption of zoledronic acid molecule on hydroxiapatite (001) surfasse: an atomistic insight of boné protection.** Journal of Materials Science, v. 51(6), p. 3125-3135, 2016.

ROCA-SABIO, A.; REGUEIRO-FIGUEROA, M.; ESTEBAN-GÓMEZ, D.; DE-BLAS, A.; RODRIGUEZ-BLAS, T.; PLATAS-IGLESIAS, C.; **Density functional of molecular geometries in lanthanide (III) complexes relevant to bioanalytical and biomedical applications.** Computational and Theoretical Chemistry, v. 999, pp. 93-104, 2012.

ROMANO, M. C. **Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas.** Chemical Engineering Science, v. 69 (1), p. 257-269, 2012.

ROOTHAAN, C. C. J. **New Developments in Molecular Orbital Theory.** Rev. Mod. Phys., v. 23, p. 69, 1951.

SALAGARAM, T.; ANDREW, R. C.; CHETTY, N. **Simplified pseudopotential problems for the classroom.** IEEE Xplore Digital Library, 2015.

SALES, J. A. *et al.*; **A Cellular automata model for gene networks.** Physical Review E, v. 55(3), p. 3262, 1997.

SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. **Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets.** International Journal of Quantum Chemistry, v. 65(5), p. 453-461, 1997.

SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; CANADELL, E. **Computing the properties of materials from first principles with SIESTA.** In Kaltsoyannis,

N.; MCGRADY, J. E. (Eds), Structure and bonding: Principles and applications of density functional theory in inorganic chemistry II, p. 103-170, New York, NY: Springer, 2004.

SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. **Ab initio multicenter tightbinding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems.** Physics Review B, v. 40, p. 3979-3995, 1989.

SCHAUER, V.; LINDER, C. **All-electron Kohn-Sham density functional theory on hierarchic finite element spaces.** Journal of computational Physics, v. 250, p. 644-664, 2013.

SCHNEIDER, W. F.; LI, J.; HASS, K. C. Journal Physical Chemistry, B 105, p. 6972, 2001.

SCHOFIELD, G.; CHELIKOWSKI, J. R.; SAAD, Y. **A spectrum slicing method for the Kohn-Sham problem.** American Physical Society meeting, 2012.

SCHWERDTFEGER, P. **The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory.** ChemPhysChem, 2011.

SELLIER, J. M.; SVIERCOSKI, R. F.; DIMOV, I.. **On the Wigner Monte Carlo method coupled to pseudopotential models.** Journal of computational and Applied Mathematics, v. 293, p. 217-222, 2016.

SEMENT, M. L.; WILSON, S. **Intramolecular Basis Set Superposition Errors.** International Journal of Quantum Chemistry, v. 20(1), 2001.

SHACKELFORD, J. F.; Introduction to materials science for engineers. Prentice Hall, 1992.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A.; Density Functional Theory: A practical introduction. p. 86, John Wiley & Sons, Inc., 2009.

SMIRNOV, G.; STEGAILOV, V. **Pseudopotential for electronic structure calculations of uranium compounds.** Lobachevskii Journal of Mathematics, v. 38. n. 5, p. 974-977, 2017.

SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCIA, A.; JUNQUEIRA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. **The siesta method for ab initio order-N materials simulation.** Journal of Physics: Condensed Matter, v. 14(11), p. 2745-2779, 2002.

SOMORJAI, G. A. **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis.** Wiley, New York, 1994.

SOUZA, F.S. **Estudo de adsorção de CO₂ utilizando fosfatos de cálcio.** 2014. 104f. Dissertação (Mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET/MG, Minas Gerais.

SPRENGEL, M.; CIARAMELLA, G.; BORZI, A. **Investigation of optimal control problems governed by a time-dependent Kohn-Sham model.** Journal of Dynamical and Control Systems, p. 1-23, 2017.

STREETER, I.; DE LEEUW, N. H. **Binding of glycosaminoglycan saccharides to hydroxiapatite surfaces: a density functional theory study.** Engineering Sciences, v. 467(2131), p. 2084-2101, 2011.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory.** Dover Publications, Inc., 1996.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Annual energy outlook 2015 with projections to 2040.** Washington, D.C., EUA, 154p. Disponível em: [www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2015\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2015).pdf) . Acesso em: 20 June 2015.

TOLSTIKHIN, O. I.; MADSEN, L. B. **Retardation effects and the Born-Oppenheimer approximation: theory of tunnelling ionization of molecules revisited.** Physical Review Letters, v. 111, n. 15, p. 153003, 2013.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Physics Review B, v. 43, p. 1993-2006, 1991.

TSIRKIN, S. S.; EREMEEV, S. V.; CHULKOV, E. V. **Model pseudopotential for the (110) surface of fcc noble metals.** Surface Science, v. 604, p. 804-810, 2010.

VYDROV, O. A.; VOORHIS, T. V. **Nonlocal van der waals density functional: The simpler the better.** The Journal of Chemical Physics, v. 133(24), p. 244103, 2010.

WALKER Jr, P. I.; KINI, K. A.; Fuel, v. 44, pp. 453-459, 1965.

WALTER, E. J.; RAPPE, A. M.; **Accurate and efficient determination of chemisorption energies using pseudopotentials.** Surface Science, v. 427, pp. 11-14, 1999.

WATANABE, M.; MYIAZAKI, T.; MATSUSHIMA, T.; MATSUDA, J.; CHEIN, C.; SHIBAHARA, M.; ADACHI, C.; SUN, S.; CHOW, T. J.; ISHIHARA, T. **Synthesis and physical properties of brominated hexacene and hole-transfer properties of thin-film transistors.** RSC Advances, v. 8 (24), p. 13259-13265, 2018.

WENHUI, M.; SHOUTAO, Z.; YANCHAO, W.; YANMING, M.; MAOSHENG, M. **First-principle optimal local pseudopotentials construction via optimized effective potential method.** Journal of Chemical Physics, v. 144(3), p. 134108-1, 2016.

WILLAND, A.; KVASHININ, Y. O.; GENOVESE, L.; VÁSQUEZ-MAYAGOITIA, A.; DEB, A. K.; SADEGHI, A.; DEUTSCH, T.; GOEDECKER, S. **Norm-conserving pseudopotentials with chemical accuracy compared to all-electron calculations.** Journal of Chemical Physics, v. 138(10), p. 104109-104120, 2013.

XIN, Y.; ROBERT, R.; WILLIAM, C.; GRAEME, P.; QI, Y.; DAVID, W. **Computational modeling and simulation of CO₂ capture by aqueous amines.** Chemical Reviews, v. 117 (14), p. 9524, 2017.

XIXIAO, M.; LAN, Y.; QIN, L.; KUANG, L.; FENG, S. **Evolution of electron Fermi surface with doping in cobaltates.** Journal of Physics : Condensed Matter, v. 28(33), p. 335601, 2016.

ZHOU, A. **Hohenberg-Kohn theorem for Coulomb type systems.** arXiv: 1108.4517v1 [quant-ph], 2011.

ZHOU, A. **Hohenberg-Kohn theorem for Coulomb type systems and its generalization.** Journal of Mathematical Chemistry, v. 50(10), p. 2746-2754, 2012.

ZHOU, A. **A Mathematical aspect of Hohenberg-Kohn theorem.** arXiv: 1709.07118v1 [physics.chem-ph], 2017.

ZHOU, Y. **Tail variational for a countable discrete amenable group action.** Journal of Mathematical Analysis and applications, v. 433, p. 1513-1530, 2016.

ZHU, W.; WU, P. **Surface energetics of hydroxiapatite: a dft study.** Chemical Physics Letters, v. 396(1), p. 38-42, 2004.

8 APÊNDICE

APÊNDICE A:

Construção de superfícies Fermi de elétrons livres

A superfície de Fermi de elétrons livres (COLES, 1976; KITTEL, 2004) para uma concentração arbitrária de elétrons é mostrada na Figura 1.

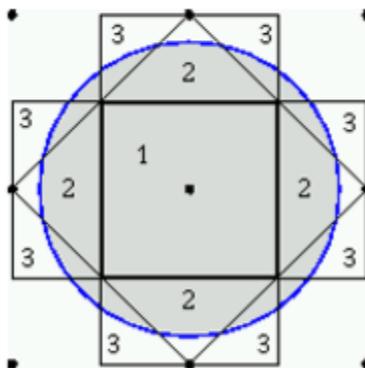


Figura 1: KITTEL (2004)

Estas são as zonas Brillouin de uma rede quadrada em duas dimensões. O círculo azul mostrado é uma superfície de energia constante para elétrons livres; será a superfície de Fermi para um valor particular da concentração de elétrons.

É inconveniente ter partes da superfície de Fermi que pertencem à mesma zona de Brillouin aparecerem separadas uma da outra. A separação pode ser reparada por uma transformação para a primeira zona de Brillouin. O procedimento é conhecido como mapeamento da superfície de Fermi no esquema de zona reduzida. Há também outra maneira de representar a superfície de Fermi no esquema de zona reduzida e periódica. As superfícies de Fermi para elétrons livres são construídas por um procedimento creditado a Harrison (HARRISON, 1989), Figura 2.

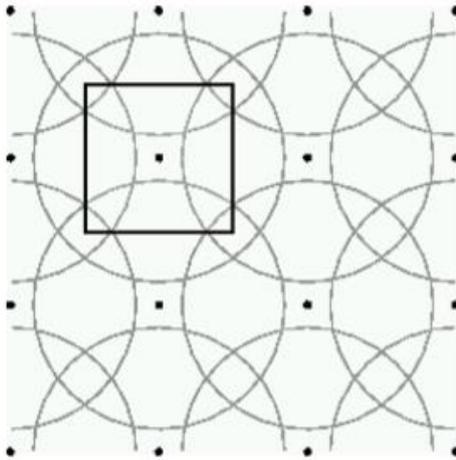


Figura 2: KITTEL (2004)

Os pontos da rede recíproca de uma rede quadrada são determinados e a esfera de elétrons livres de raio apropriado à concentração de elétrons é desenhada em torno de cada ponto. Qualquer ponto em k espaço que esteja dentro de pelo menos uma esfera, corresponde a um estado ocupado na primeira zona. Os pontos dentro de pelo menos duas esferas correspondem a estados ocupados na segunda zona, e de forma semelhante a pontos em três ou mais esferas. Na Figura 3,

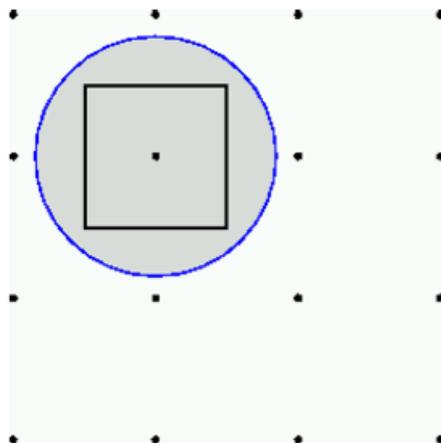


Figura 3: KITTEL (2004)

O quadrado preto mostrado é a primeira zona de Brillouin, o círculo azul é a superfície de energia constante para elétrons livres, e a área sombreada representa estados de elétrons ocupados. Como pode ser visto, a primeira zona está inteiramente ocupada. Na Figura 4,

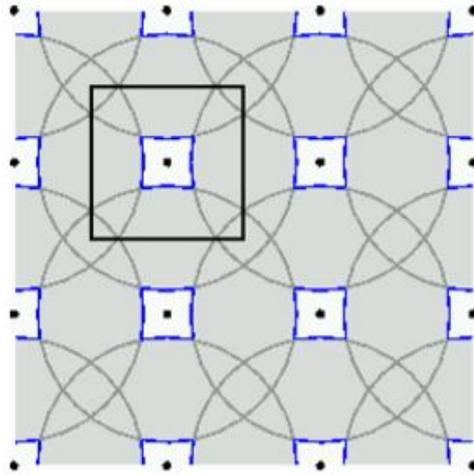


Figura 4: KITTEL (2004)

O quadrado preto mostrado é a primeira zona de Brillouin, as linhas azuis são as superfícies de Fermi para elétrons livres na segunda zona e a área sombreada representa estados de elétrons ocupados. Na Figura 5,

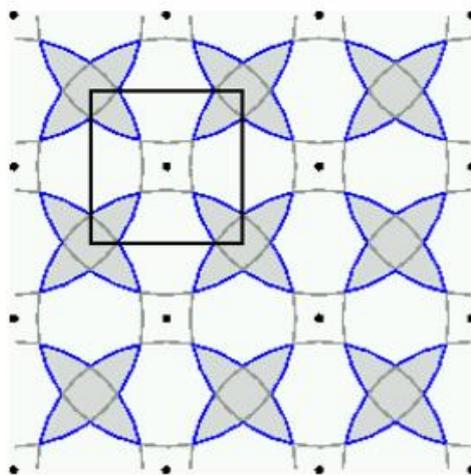


Figura 5: KITTEL (2004)

O quadrado preto mostrado é a primeira zona de Brillouin, as linhas azuis são as superfícies de Fermi para elétrons livres na terceira zona e a área sombreada representa estados de elétrons ocupados. Na Figura 6,

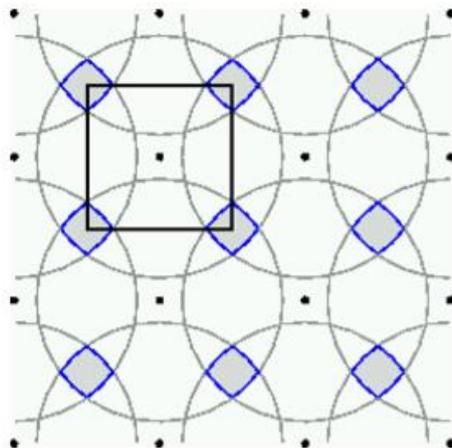


Figura 6: KITTEL (2004)

O quadrado preto mostrado é a primeira zona de Brillouin, as linhas azuis são as superfícies de Fermi para elétrons livres na quarta zona e a área sombreada representa estados de elétrons ocupados.

Na Figura 7, é mostrada a superfície de Fermi para elétrons livres na segunda zona como desenhado no esquema periódico.

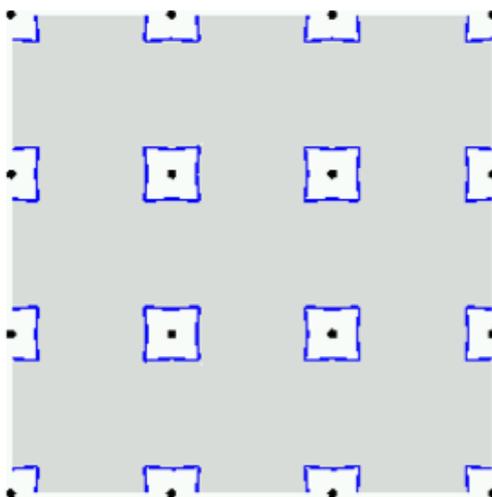


Figura 7: KITTEL (2004)

Na Figura 8, é mostrada a superfície de Fermi para os elétrons livres na terceira zona como desenhados no esquema periódico.

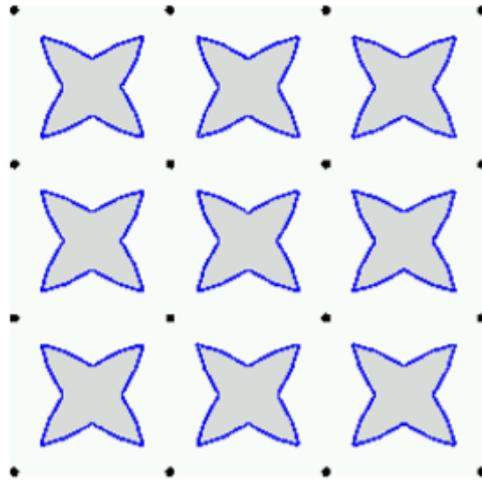


Figura 8: KITTEL (2004)

Na Figura 9, é mostrada a superfície de Fermi para elétrons livres na quarta zona como desenhada no esquema periódico.

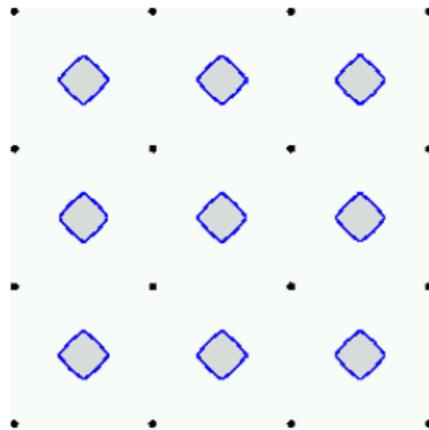


Figura 9: KITTEL (2004)

APENDICE B:

Princípio variacional

Seja \mathcal{H} um operador Hermitiano definido positivo com autovalores E_μ e autokets $|\mu\rangle$. Como \mathcal{H} é definido e Hermitiano, ele possui um E_μ mais baixo e o E_μ é real. Seja E_μ rotulado de modo que E_0 seja o mais baixo. Seja $|\Psi\rangle$ um ket arbitrário (não necessariamente normalizado) no espaço de interesse e defina uma quantidade $Q(\Psi)$ tal que

$$Q(\psi) = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1)$$

Os autokets $|\mu\rangle$ são assumidos para formar um conjunto completo tal que

$$|\psi\rangle = \sum_\mu a_\mu |\mu\rangle \quad (2)$$

Como \mathcal{H} é Hermitiano, podemos assumir que o $|\mu\rangle$ é ortonormal, e achamos,

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{\mu^1, \mu^2} a_{\mu^1}^* a_{\mu^2} \langle \mu^1 | \mu^2 \rangle \langle \psi | \psi \rangle = \sum_\mu |a_\mu|^2, \text{ e} \quad (3)$$

$$\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \sum_{\mu^1, \mu^2} a_{\mu^1}^* a_{\mu^2} \langle \mu^1 | \mathcal{H} | \mu^2 \rangle = \sum_\mu |a_\mu|^2 E_\mu \quad (4)$$

Q pode ser escrito como

$$Q(\psi) = \frac{\sum_\mu E_\mu |a_\mu|^2}{\sum_\mu |a_\mu|^2} = \frac{\sum_\mu E_0 |a_\mu|^2}{\sum_\mu |a_\mu|^2} + \frac{\sum_\mu (E_\mu - E_0) |a_\mu|^2}{\sum_\mu |a_\mu|^2}$$

ou

$$Q(\psi) = \frac{\sum_\mu E_\mu |a_\mu|^2}{\sum_\mu |a_\mu|^2} = E_0 + \frac{\sum_\mu (E_\mu - E_0) |a_\mu|^2}{\sum_\mu |a_\mu|^2} \quad (5)$$

Desde que $E_\mu > E_0$ e $|a_\mu|^2 \geq 0$, podemos concluir imediatamente de (5) que

$$Q(\psi) \geq 0 \quad (6)$$

Resumindo, temos

$$\frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (7)$$

que é a equação básica do princípio variacional.

Suponha que ψ é uma função de onda de teste com um parâmetro variável η . Então, o η que é o melhor se $Q(\psi)$ deve ser o mais próximo do autovalor mais baixo possível (ou tão próximo da energia do estado fundamental se \mathcal{H} é o Hamiltoniano), estão entre os η para os quais

$$\frac{\partial Q}{\partial \eta} = 0 \quad (8)$$

Para o $\eta = \eta_b$ que resolve (8) e minimiza $Q(\psi)$, $Q(\psi(\eta_b))$ é uma aproximação a E_0 . Usando sucessivamente funções de onda de teste mais sofisticadas com mais e mais parâmetros variáveis, podemos chegar o mais perto possível de E_0 como desejado. $Q(\psi) = E_0$ exatamente, somente se ψ for uma função de onda exata correspondente a E_0 .

APÊNDICE C:

Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1. O potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(r)$, ou seja,

$$v(r) = v[n](r) \quad (1)$$

Portanto, a densidade $n(r)$ do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade $\psi_0 = \psi[n_0]$.

Demonstração:

Seja ψ o estado fundamental do sistema, caracterizado por um Hamiltoniano \hat{H} com um potencial externo $v(r)$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (sendo \hat{T} a energia cinética, \hat{U} a energia de interação elétron-elétron e \hat{V} a energia potencial). Suponha que exista outro potencial externo $v'(r)$, resultando em \hat{H}' e um estado fundamental ψ_0 . Por hipótese, consideraremos que os dois potenciais levam à mesma densidade $n(r)$, considerando estados não degenerados.

Pelo princípio variacional temos,

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle$$

$$E = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (2)$$

Considerando um sistema de N elétrons com $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ sendo o vetor posição do elétron i , podemos escrever a densidade $n(r)$ e o potencial V como:

$$n(r) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) | \psi \rangle \quad \text{e} \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (3)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(r_1 \dots r_N) v(r_i) \psi(r_1 \dots r_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(r) \delta(r - r_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \psi^* \psi \\ &= \int n(r) v(r) d^3 r \end{aligned} \quad (4)$$

Utilizando o resultado (2), temos:

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)] n(r) d^3 r \quad (5)$$

Se repetirmos o procedimento para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$, teremos:

$$E' < E + \int [v'(r) - v(r)] n(r) d^3 r \quad (6)$$

Somando-se as desigualdades acima temos,

$$E + E' < E' + E \quad (7)$$

Então, como assumimos a mesma densidade $n(r)$ para $v \neq v'$, obtemos um absurdo decorrente do fato que $\psi \neq \psi'$. Para evitar o absurdo, podemos concluir que a unicidade de $n(r)$ exige considerar $\psi \neq \psi'$. Portanto o primeiro teorema nos diz que a densidade $n(r)$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Do ponto de vista prático, um observável físico qualquer \hat{O} é determinado por

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[n(r)], \text{ sendo portanto, um funcional único da densidade.}$$

Teorema 2. A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para densidade $n(r)$ exata,

$$E_0 = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (8)$$

Demonstração:

Como já foi mostrado pelo primeiro teorema, qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade.

Sendo assim, a energia total pode ser escrita como:

$$E[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[n] \rangle + \langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle$$

ou

$$E[n] = F[n] + \langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle \quad (9)$$

onde $F[n]$ é um funcional universal (o mesmo para qualquer sistema coulombiano de N elétrons) e o termo $\langle \psi[n] | \hat{V} | \psi[n] \rangle$ depende do sistema em questão. Para o estado fundamental do sistema a energia é dada por:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (10)$$

onde $\psi[n_0]$ é a função de onda do estado fundamental. Como ψ determina ψ_0 e n determina ψ , assumindo que tanto n_0 como todos os n são determinados por algum potencial externo (ou seja, que são v -representáveis), então podemos aplicar o teorema variacional,

$$E[\psi_0] < E[\psi]$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

$$F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[n] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

$$E[n_0] < E[n] \quad (11)$$

Assim, minimizando a energia em relação à densidade, teremos a energia do estado fundamental.

APÊNDICE D:

Critério para o cálculo dos valores obtidos pelo SIESTA e o método CG (Conjugate Gradient).

O método CG - Conjugate Gradient - é um método utilizado pelo SIESTA para mudar as posições atômicas até encontrar um valor mínimo para energia total.

Basicamente, é definido um deslocamento máximo que o sistema pode mexer em cada passo CG. O SIESTA é alimentado com posições atômicas aproximadas do sistema. O SIESTA converge a matriz densidade no ciclo autoconsistente, calcula a energia total do sistema como função da densidade e calcula a força. Se o sistema não estiver com a força convergida, segundo o critério preestabelecido, o SIESTA usa o método CG para mexer nas posições atômicas de acordo com esse deslocamento máximo preestabelecido. Esse ciclo se mantém até que a força tenha convergido. Para cada passo CG, temos os passos de convergência da matriz densidade. Esse método é empregado quando se pretende "otimizar a geometria do sistema".

O critério de convergência do stress informa o quão relaxado estará a rede com relação ao stress. O valor default (padrão) do programa usado é 1.0 GPa. Portanto, 0.1 GPa é um valor razoável para garantir que, na busca dos parâmetros de rede, chegou-se a um mínimo global.

O critério de convergência da força é que cada componente da força em cada átomo seja menor que um determinado valor. Na literatura, esse valor de 10 meV também garante que estejamos em um mínimo global, na busca da convergência da geometria.

APÊNDICE E:

O Laplaciano em Coordenadas Esféricas

O operador Laplaciano ∇^2 , utilizado na equação de Schrödinger tridimensional, é definida em coordenadas retangulares como sendo

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1)$$

que pode ser transformado para exprimi-lo na forma de coordenadas esféricas

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (2)$$

O primeiro termo de (2) pode ser obtido considerando um caso em que o Laplaciano opera sobre uma função $\psi = \psi(r)$ em função apenas da coordenada radial. Dessa forma as derivadas existentes nos dois últimos termos de (2) são nulas, então

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$$

O mesmo resultado é obtido a partir da expressão

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

que é o Laplaciano em coordenadas retangulares, identificado em (1), operando sobre $\psi(r)$.

$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ é utilizada na demonstração, pois relaciona as coordenadas retangulares com as esféricas. Então,

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{x}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{\partial x}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + x \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{x^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$$

Fazendo o mesmo procedimento em relação a y e z , respectivamente, as derivadas parciais fornecem

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{y^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$$

e

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{z^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$$

Somando membro a membro essas expressões, obtêm-se

$$\nabla^2 \psi = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$$

ou

$$\nabla^2 \psi = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$$

Desenvolvendo este resultado, obtêm-se

$$\nabla^2 \psi = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + r \left(-\frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right)$$

ou

$$\nabla^2 \psi = \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}$$

O primeiro termo de (2), que é

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$$

pode ser rescrito na forma

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial \psi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right)$$

e finalmente,

$$\nabla^2 \psi = \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}$$

que é a expressão obtida no desenvolvimento acima.

Os segundo e terceiro termos de (2) podem ser obtidos, considerando-se $\psi = \psi(\varphi)$ e $\psi = \psi(\theta)$, respectivamente.