

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**THIAGO GUERRA**

**ESTUDO POR TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DA  
ADSORÇÃO DO 2,4,6-TRINITROTOLUENO SOBRE A SUPERFÍCIE  
DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia de Defesa do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Itamar Borges Jr. – D.Sc.

Rio de Janeiro

2011

c2011

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ      CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

|       |  |
|-------|--|
| G 934 | Guerra, Thiago<br>Estudo por teoria do funcional da densidade da adsorção do 2,4,6-trinitrotolueno sobre a superfície de óxido de magnésio/ Thiago Guerra. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2011.<br><br>109 p.: il., graf., tab.<br><br>Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2011.<br><br>1. Explosivos. 2. Óxido de magnésio. 3. Modelagem Molecular.<br><br>CDD 662.2 |
|-------|--|

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**THIAGO GUERRA**

**ESTUDO POR TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DA  
ADSORÇÃO DO 2,4,6-TRINITROTOLUENO SOBRE A SUPERFÍCIE  
DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia de Defesa do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Itamar Borges Jr. – D.Sc.

Aprovada em 02 de Fevereiro de 2011 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof. Itamar Borges Jr. – D.Sc. do IME – Presidente

---

Prof. José Walkimar de Mesquita Carneiro. – D.Sc. da UFF

---

Prof. Alexandre Braga da Rocha. – D.Sc. da UFRJ

---

Prof. Leonardo Santos de Brito Alves. – Ph. D. do IME

Rio de Janeiro

2011

Aos meus pais, pelo incessante incentivo e apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador, pela confiança creditada durante a realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pela força concedida em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis, sem a qual não teria capacidade de concluir este trabalho.

Aos meus pais, Pedro e Verônica, que sempre me apoiaram ao longo dos anos.

Ao meu orientador, professor Itamar Borges, pela amizade, por toda dedicação, atenção, disposição em transmitir seus conhecimentos, experiências, apoio e paciência durante todo o período de realização deste trabalho.

Ao meu irmão Cleverson, por toda ajuda prestada durante a realização deste trabalho.

Ao meu grande amigo Tiago Gianerinni, primeiramente pela sua amizade e parceria, por toda ajuda, consultoria, aulas, dicas, apoio e suporte tanto acadêmico quanto emocional durante todo o tempo.

Ao amigo Rubens Marçal, pela ajuda com áreas da pesquisa, pelas partidas de futebol, almoços e pelas cantorias pelo mundo afora.

Ao amigo Alexander, por compartilhar toda sua experiência e por toda ajuda e colaboração com o trabalho em si, partilhando seus conhecimentos em química.

A amiga e colega de laboratório Morena, pelas conversas e horas de distração.

Ao amigo e colega Maj. Porto, pelas conversas, conselhos e pelo acolhimento em sua casa neste Natal de 2010.

Ao amigo Fábio Negreiros, que sempre esteve disposto a ajudar e compartilhar sua experiência no trabalho e por realizar alguns cálculos fundamentais para esse trabalho.

Aos meus amigos de morada no Rio de Janeiro, Fábio, Danyllo, Lúcio, Rik, Vicent, que sempre estavam dispostos a qualquer tipo de ajuda necessária, aos aconselhamentos e toda vivência compartilhada, que certamente me fizeram crescer e muito.

Ao professor Marcelo Prado, pelas aulas e por todo apoio prestado durante o curso, sem o qual possivelmente eu não teria terminado de tal forma.

Aos professores Walkimar, Alexandre e Leonardo, pela disponibilidade em compor a banca avaliadora dessa dissertação.

Ao professor Marco Antônio Chaer, pela possibilidade de realizar em seu cluster alguns dos cálculos fundamentais ao trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro para execução deste projeto.

Ao PGED, pela oportunidade de realizar esta dissertação.

Agradeço a todos que contribuíram de uma maneira geral para, não só, a conclusão deste trabalho, mas também para meu crescimento acadêmico científico.

“Deus não joga dados”.

*Albert Einstein*

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....   | 11        |
| LISTA DE TABELAS.....   | 14        |
| LISTA DE SIGLAS.....  | 15        |
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>18</b> |
| 1.1 2,4,6-Trinitrotolueno.....  | 18        |
| 1.2 Detecção de Materiais Energéticos.....                              | 20        |
| 1.3 Efeito dos Explosivos do Meio Ambiente.....                         | 21        |
| 1.4 Degradação de Explosivos.....                                       | 22        |
| 1.4.1 Degradação microbiana do TNT.....                                 | 24        |
| 1.4.2 Processos físicos para remoção / degradação do TNT.....           | 26        |
| 1.5 Catalisadores e o Cálculo de Estrutura Eletrônica.....              | 27        |
| 1.5.1 Degradação de materiais energéticos por catalisadores óxidos..... | 28        |
| <b>2. OBJETIVOS.....</b>  | <b>35</b> |
| <b>3. BASES TEÓRICAS E METODOLOGIA UTILIZADA.....</b>                   | <b>36</b> |
| 3.1 Método de Hartree-Fock (HF).....                                    | 36        |
| 3.2 Teoria do Funcional da Densidade.....                               | 39        |
| 3.3 Equação de Kohn-Sham.....   | 40        |
| 3.4 Construção de Funcionais.....                                       | 42        |
| 3.4.1 Aproximação da densidade local.....                               | 42        |
| 3.4.2 Aproximação generalizada de gradientes.....                       | 44        |
| 3.5 Pseudopotenciais.....   | 45        |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 3.6       | Estudo da Adsorção.....   | 48        |
| 3.7       | Análise da Densidade de Carga.....  | 50        |
| 3.8       | Programa Utilizado.....   | 51        |
| 3.9       | Problemática dos Cálculos.....  | 53        |
| 3.10      | Recursos Computacionais Empregados.....   | 54        |
| <b>4.</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO. ....</b>   | <b>56</b> |
| 4.1       | Cálculos Realizados e Suas Respectivas Posições.....                              | 56        |
| 4.2       | Análise Conformacional da Superfície de MgO e da Molécula de TNT em Separado..... | 57        |
| 4.2.1     | Superfície de MgO (001) .....   | 57        |
| 4.2.2     | Molécula de TNT.....  | 59        |
| 4.3       | Esquema das Vistas das Geometrias dos Cálculos.....                               | 61        |
| 4.4       | Cálculos de adsorção do TNT Sobre MgO com 3 Camadas.....                          | 62        |
| 4.4.1     | Otimização do TNT sobre MgO com duas camadas: posição 1.....                      | 63        |
| 4.4.2     | Otimização do TNT sobre MgO com duas camadas: posição 2.....                      | 65        |
| 4.4.3     | Otimização do TNT sobre MgO com duas camadas: posição 3.....                      | 68        |
| 4.5       | Cálculos de Adsorção do TNT sobre MgO com Três Camadas.....                       | 71        |
| 4.5.1     | Otimização do TNT sobre MgO com três camadas: posição 0.....                      | 71        |
| 4.5.2     | Otimização do TNT sobre MgO com três camadas: posição 1.....                      | 74        |
| 4.5.3     | Otimização do TNT sobre MgO com três camadas: posição 2.....                      | 76        |
| 4.5.4     | Otimização do TNT sobre MgO com três camadas: posição 3.....                      | 78        |
| 4.5.5     | Otimização do TNT sobre MgO com três camadas: posição 4.....                      | 80        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.6      | Análise da Densidade de Carga Eletrônica do TNT Sobre MgO com Três Camadas.....                  | 84         |
| 4.6.1    | Diferença da Densidade de Carga Eletrônica Otimização para o Sistema Adsorvido na posição 0..... | 85         |
| 4.6.2    | Diferença da Densidade de Carga Eletrônica Otimização para o Sistema Adsorvido na posição 1..... | 89         |
| 4.6.3    | Diferença da Densidade de Carga Eletrônica Otimização para o Sistema Adsorvido na posição 2..... | 91         |
| 4.6.4    | Diferença da Densidade de Carga Eletrônica Otimização para o Sistema Adsorvido na posição 3..... | 94         |
| 4.6.5    | Diferença da Densidade de Carga Eletrônica Otimização para o Sistema Adsorvido na posição 4..... | 96         |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>  | <b>100</b> |
| <b>6</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>   | <b>102</b> |

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|         |  |    |
|---------|--|----|
| FIG. 1  | 2,4,6-Trinitrotolueno.....   | 19 |
| FIG. 2  | Funções radiais 3s, 3p e 3d para átomos hidrogênicos (sem normalização).<br>As funções tem 2, 1 e 0 nós, respectivamente.....  | 46 |
| FIG 3   | Energia total em função da energia de corte para um átomo de oxigênio isolado, com pseudopotencial de norma conservada (preto) e <i>ultrasoft</i> (vermelho)..                                 | 48 |
| FIG. 4  | Superfície de MgO (001) gerada com: a) respectiva camada de vácuo e b) supercélula de dimensões 5x5.....   | 58 |
| FIG. 5  | Molécula de TNT otimizada e rotulada.....  | 59 |
| FIG. 6  | Diferentes vistas para o sistema.....  | 61 |
| FIG. 7  | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 1 com MgO contendo duas camadas.....                 | 64 |
| FIG. 8  | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 2 com MgO contendo duas camadas.....                 | 67 |
| FIG. 9  | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 3 com MgO contendo duas camadas.....                 | 69 |
| FIG. 10 | Diferença de energia dos sistemas adsorvidos sobre MgO com duas camadas.....   | 70 |
| FIG. 11 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição “0” com MgO contendo três camadas, uma relaxada..... | 73 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| FIG. 12 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 1 com MgO contendo três camadas, uma relaxada..... | 75 |
| FIG. 13 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 2 com MgO contendo três camadas, uma relaxada..... | 77 |
| FIG. 14 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 3 com MgO contendo três camadas, uma relaxada..... | 79 |
| FIG. 15 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 4 com MgO contendo três camadas, uma relaxada..... | 82 |
| FIG. 16 | Diferença de energia dos sistemas adsorvidos sobre MgO com três camadas, camada superficial relaxada.....  | 83 |
| FIG. 17 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição "0" .....         | 87 |
| FIG. 18 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição 1.....            | 90 |
| FIG. 19 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição 2.....            | 92 |
| FIG. 20 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição 3.....            | 95 |
| FIG. 21 | Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição 4.....            | 97 |

FIG.22 Energias de adsorção dos sistemas otimizados sobre MgO com três camadas, uma relaxada.....99

## LISTA DE TABELAS

|        |   |    |
|--------|---|----|
| TAB. 1 | Propriedades físicas do TNT (PARRY, 2005; SILVA, 2008).....     | 20 |
| TAB. 2 | Comparacao entre quimissorção e fisissorção.....                | 49 |
| TAB. 3 | Comparação dos parâmetros de rede para a superfície de MgO..... | 58 |

## LISTA DE SIGLAS

|       |   |
|-------|---|
| DFT   | Teoria do Funcional da Densidade                            |
| HF    | Hartree-Fock  |
| LDA   | Aproximação de Densidade Local                              |
| GEA   | Expansão em Gradientes da Densidade                         |
| GGA   | Aproximação Generalizado de Gradiente                       |
| GNU   | General Public License                                      |
| TNT   | 2,4,6 – Trinitrotolueno                                     |
| RDX   | ciclo-1,3,5-trimetileno-2,4,6-trinitramina; hexogeno        |
| TATP  | Triperóxido de triacetona                                   |
| NG    | Nitroglicerina  |
| PENT  | Tetranitrato de pentaeritritol                              |
| DMMP  | dimetil metilfosfonato                                      |
| CAPES | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior |
| IME   | Instituto Militar de Engenharia                             |
| PGED  | Programa de Pós Graduação em Engenharia de Defesa           |

## RESUMO

Atualmente existe uma grande preocupação mundial concernente a explosivos e seus efeitos sobre o meio ambiente. Em especial, esta dissertação estudou a adsorção do 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) sobre a superfície de óxido de magnésio, possível agente de remoção do composto explosivo. Foram realizados cálculos com a molécula de TNT inicialmente disposta em diversas orientações sobre a superfície de MgO. Dentre as orientações vale ressaltar que uma delas seria com a molécula de TNT disposta verticalmente sobre a superfície do óxido de magnésio e as outras orientações todas com a molécula disposta horizontalmente com relação ao plano da superfície. Os cálculos foram desenvolvidos utilizando Teoria do Funcional da Densidade (*do inglês DFT*) com condições de contorno periódicas e conjuntos de funções de base de ondas planas. Para a superfície do óxido, foi testado primeiramente um modelo com duas camadas atômicas, fixas em suas posições de equilíbrio; posteriormente, foi adicionada uma terceira camada passível de otimização. O TNT foi otimizado em todas as geometrias propostas e foram analisadas as conformações convergidas no processo de adsorção. Os resultados mostraram que houve interações eletrostáticas da molécula com a superfície do óxido em todos os cálculos, sendo as maiores interações sempre com o plano da molécula disposto horizontalmente sobre o plano da superfície. O cálculo de adsorção mais favorável resultou na energia de adsorção de -9,80 kcal/mol, do tipo física.

## ABSTRACT

Nowadays there is great concern worldwide regarding explosives and their effects on the environment. In particular, this work studied the adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) on the magnesium oxide surface, the latter as a possible agent to remove the explosive compound. Calculations were performed with the TNT molecule arranged at different geometries on the oxide surface. The calculations were developed using Density Functional Theory (DFT) with periodic boundary conditions and plane wave basis sets. For the oxide surface, it was first tested a model with two layers fixed at their equilibrium positions; afterwards, it was added a third layer to the surface which could be optimized. The TNT molecule was optimized in all geometries proposed and the converged conformations occurring in the adsorption process were analyzed. The results showed a physical-type adsorption for all calculations, with the most favorable result having adsorption energy of -9.80 kcal/mol.

# 1 INTRODUÇÃO

Explosivos podem ser definidos como materiais energéticos capazes de, uma vez iniciados, decomporem-se rapidamente, de modo a gerar grande quantidade de gases, que resultam em um aumento súbito de pressão e liberação de calor. Nos últimos anos, as ações terroristas baseadas em explosivos têm aumentado devido ao fato desses dispositivos serem armas simples, de fácil transporte e poderem causar grande dano (SENESAC, 2008).

Uma possível forma de classificar explosivos se refere à estabilidade química. Segundo esta classificação existem explosivos *primários* e *secundários*. Explosivos primários são aqueles extremamente sensíveis a estímulos externos, tais como fricção, choques ou descargas elétricas. Já os explosivos secundários, como o TNT (trinitrotolueno) e o RDX (ciclotrimetilentrinitramina), são muito mais estáveis a esses estímulos e requerem o uso de explosivos primários para sua detonação (SENESAC, 2008).

A identificação e desativação de materiais explosivos acidentalmente depositados no meio ambiente é um tema de amplo interesse mundial. Em particular, o 2,6,4,-trinitrotolueno (TNT) é um dos explosivos mais empregados em aplicações civis e militares (RO, 1996). Como resultado deste vasto uso, resíduos deste explosivo foram detectados tanto no solo como em águas subterrâneas (NIJS, 2002; PENNINGTON, 2002). Por este motivo, é de particular interesse meios de remover do solo TNT e outros explosivos.

## 1.1 2,4,6-TRINITROTOLUENO

O 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) (FIG. 1) está disponível como um material puro desde 1870. É um composto químico, explosivo, sólido que possui coloração amarelo pálido a temperatura ambiente e sofre fusão a 80,8 °C. (SILVA, 2008). Atualmente, é um explosivo militar importante, apesar do desenvolvimento de alternativas mais potentes e seguras. As razões desta importância são as seguintes:

o TNT é barato, seguro, fácil de preparar, apresenta baixa sensibilidade ao impacto e ao atrito, boa estabilidade térmica e potência relativamente elevada durante a detonação (COHEN, 2007).

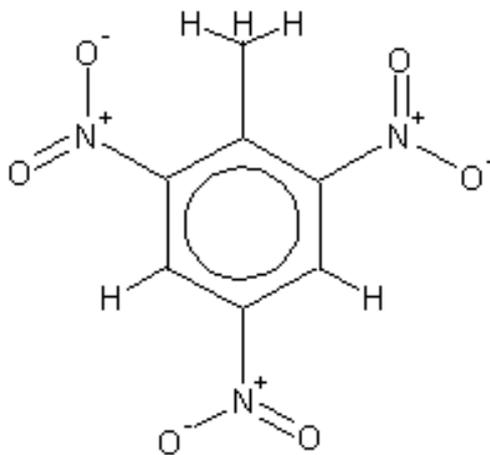


FIG. 1 2,4,6-Trinitrotolueno

A produção do composto TNT é feita por nitração seqüencial do tolueno. O processo ocorre em três estágios e a formação final do composto se dá apenas no terceiro estágio, juntamente com diversas impurezas, que são retiradas do produto através de sucessivas lavagens com água. Na primeira lavagem obtém-se um resíduo denominado água amarela (AA), constituído de diversos produtos de oxidação e TNT simétrico. Já na segunda lavagem, origina-se a água vermelha (AV), contendo diversas formas assimétricas do TNT. O tratamento químico de resíduos contendo espécies químicas desta natureza é bastante dificultado devido ao caráter tóxico do resíduo. Adicionalmente, existe o caráter elétron-deficiente destas espécies, dificultando assim a degradação oxidativa; onde por esta razão, a via redutiva se torna mais interessante. A conveniência de processos redutivos-oxidativos aplicados em seqüência já havia sido demonstrada pelo autor (SEOK-YOUNG, 2003) em um estudo experimental realizado sobre a degradação do TNT (CAVALOTTI, 2009).

Na sua forma refinada, o trinitrotolueno é completamente estável e, ao contrário da nitroglicerina, é relativamente insensível à fricção, impacto ou agitação. Isto significa que é necessário o uso de um detonador para provocar sua explosão. O TNT não absorve água e pode ser armazenado por longos períodos de tempo, ao

contrário da dinamite. Ademais, o TNT pode reagir com alcalóides, formando compostos instáveis que são muito sensíveis a calor e impactos.

Na TAB. 1 são apresentadas algumas propriedades físicas do TNT (PARRY, 2005) Além destas propriedades, o TNT apresenta uma velocidade de detonação da ordem de 6900 m/s; esta grandeza se refere à quantidade de energia liberada em um espaço de tempo, sendo relacionada à força do explosivo em questão (SILVA, 2008; PRADO, 2010).

TAB. 1 Propriedades físicas do TNT (PARRY, 2005; SILVA, 2008)

| Propriedade                                       | Valor                  |
|---|------------------------|
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> ) a 25°C             | 1654                   |
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> ) a 81°C             | 1470                   |
| Viscosidade Cinemática (m <sup>2</sup> /s) a 81°C | 8,77x10 <sup>-03</sup> |
| Ponto de Fusão (°C)                               | 80,8                   |
| Ponto de Ebulição (°C)                            | 295                    |

## 1.2 DETECÇÃO DE MATERIAIS ENERGÉTICOS

A detecção de materiais energéticos pode ser uma tarefa muito complexa, tanto devido à grande variedade de materiais energéticos que podem ser usados como *explosivos* (desde pólvoras até explosivos secundários), bem como pelos incontáveis locais onde eles podem ser empregados. Existe também a possibilidade de se adicionar outros materiais aos explosivos, modificando ainda mais suas características e, por consequência, dificultando muito sua detecção. Um exemplo desta situação seria a adição de algum aditivo plastificante ao explosivo, tornando-o assim um explosivo plástico, como por exemplo, o explosivo C-4, que é composto de 91% de RDX e 9% de aditivos plastificantes.

Uma questão importante, tanto civil quanto militar, está no aumento do uso de explosivos por terroristas e a necessidade de eliminar as minas terrestres não detonadas. Assim, a detecção de tais substâncias é crucial para garantir a

segurança da população civil. Conseqüentemente, uma estratégia possível é desenvolver sistemas confiáveis, sensíveis e específicos para a detecção de explosivos em bagagens, veículos e solos. Já existem várias metodologias válidas para a análise dos explosivos, dentre os quais cabe mencionar: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, Raios-X e Ressonância Magnética Nuclear (MOORE, 2007). No entanto, o custo, a portabilidade e a complexidade de muitos destes métodos são impróprios para dispositivos de monitoramento nos locais de interesse.

Como resultado disso, muito interesse tem sido focado no desenvolvimento de dispositivos portáteis, de baixo custo e de detecção confiável. Desta forma, o TNT representa uma meta importante na efetiva detecção de bombas escondidas no solo ou em bagagens. O motivo se deve ao fato do TNT ser um dos explosivos mais comumente usados em aplicações militares, assim como uma grande parte das minas atualmente em uso contém trinitrotolueno (LEGGETT, 2001).

Cabe destacar que um produto secundário da síntese de TNT desempenha um papel importante na detecção de vapor do TNT: o 2,4-dinitrotolueno (DNT). Como a pressão de vapor desta substância é de duas ordens de grandeza maior do que a do TNT (ou seja, 148 ao invés de 6 ppbv a 20° C (PELLA, 1977), o DNT tem uma parte significativa na assinatura química do TNT (JENKINS, 2001; FURTON, 2001; TORRES, 2007).

### 1.3 EFEITO DOS EXPLOSIVOS NO MEIO AMBIENTE

Outra questão atual e importante no que se refere aos explosivos é o efeito deles sobre o meio ambiente. Com uma produção mundial estimada em 108 toneladas/ano, estes materiais aparecem como importantes agentes de contaminação ambiental, destacando-se ainda pela sua elevada resistência à degradação microbiana e pelos efeitos deletérios provocados nos sistemas ecológicos contaminados (MORRISON, 1996; WALIA, 2003; MOMANI, 2006).

Tanto em fábricas como em locais de estocagem de explosivos existem resíduos dos mesmos, e a simples presença desse material energético no ambiente já torna elevado o risco de contaminação. O TNT também é conhecido por sua toxicidade ao

homem e ao meio ambiente (ICSC, 2005). De maneira geral, a toxicidade e a persistência de espécies nitroaromáticas, como o TNT, cresce com o aumento do número de substituintes nitro. Desta forma, espécies polinitradas caracterizam-se por elevada toxicidade e extrema resistência frente aos processos convencionais de degradação (RODRIGUES, 2005).

Compreender essa contaminação, avaliar e propor um material ou método de descontaminação é, portanto de suma importância atualmente. No caso da degradação do TNT, pelas razões expostas é um poluente cuja remoção é prioridade (NÚÑEZ, 2001).

#### 1.4 DEGRADAÇÃO DE EXPLOSIVOS

Devido ao grande interesse em despoluir áreas contaminadas por materiais energéticos, dos quais o TNT é um exemplo, busca-se atualmente diferentes maneiras de remover destas áreas tais materiais de forma segura, rápida e viável.

Com o objetivo de tornar o processo de decomposição de substâncias aromáticas mais rápido, pode-se utilizar uma fonte de irradiação luminosa, responsável pela geração extra de radicais oxidantes. Na presença de luz, reações adicionais que produzem radical hidroxila que aumentam a velocidade da produção deste radical podem ocorrer. Chamado de foto-Fenton, este processo pode resultar numa degradação mais eficiente de poluentes do que o processo Fenton (TARR, 2003).

Alguns grupos mostraram a existência de diferentes caminhos na degradação fotolítica e na degradação fotocatalítica de variados tipos de materiais. Em especial, a fotólise direta do TNT gera produtos orgânicos complexos, resistentes a mineralização para dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (WANG, 1995). Por outro lado, a adição de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) na solução resultou no desaparecimento destes produtos primários e proporcionou um decréscimo no carbono orgânico total (COT) da solução (CHUN, 2000).

A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) que é um mineral abundante na superfície terrestre, é um potente catalisador para reações aquosas e sua estrutura química é bem conhecida (XU,

1995). A pirita apresenta baixo custo e significativa atividade catalítica. Grupos de pesquisa vêm apresentando bons resultados utilizando pirita como catalisador para o tratamento de efluentes contendo TNT através de processos de oxidação avançados, tais como os já mencionados, do tipo Fenton e foto-Fenton (ARIENZO, 1999; MATTA, 2007). A pirita é produto da recuperação do rejeito da extração do carvão mineral.

Em (LIOU, 2008), é relatado experimentalmente que a goetita ( $\alpha$ -FeOOH) pode ser dissolvida em peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) para produzir íons de ferro, dando início a uma reação Fenton, que pode ser usada para degradar explosivos. Naquele trabalho, são investigadas uma série de degradações catalíticas de explosivos nitroaromáticos usando o processo FeOOH/ $H_2O_2$ . Os explosivos nitroaromáticos usados foram o PA (2,4,6 trinitrofenol) e o AP (picronitrato de amônia). Também foram investigados os fatores de controle, tais como adsorção da dosagem de goetita, concentração de peróxido de hidrogênio e exposição à luz UV na oxidação de explosivos nitroaromáticos. Os resultados mostraram que os compostos alvo foram adsorvidos na superfície de goetita enquanto a oxidação se processava, ou seja, o processo Fenton goetita/ $H_2O_2$  pode ser aplicado para oxidar explosivos nitroaromáticos. Efeitos da dosagem do catalisador, concentração de  $H_2O_2$  e luz UV sobre a reação de oxidação foram estudados. A dosagem ideal de goetita nas condições experimentais deste estudo foi de 0,4 g/50 ml. Verificou-se que adicionando mais goetita inibiu-se a degradação, mas realçou o efeito de adsorção de explosivos.

Muitos cientistas estão se interessando por degradação de explosivos devido a preocupação de organizações ligadas à saúde mundial. O interessante é que muitos trabalhos estão sendo realizados analisando essa degradação via biodegradação de explosivos.

Efremenko e colaboradores (EFREMENKO, 2007) empregaram mecânica molecular e cálculos DFT para obter uma visão atomística para o mecanismo de adsorção de moléculas dos explosivos nitroglicerina (NG), triperóxido de triacetona (TATP), TNT e hexogeno (RDX) na superfície do cabelo humano. Nestes cálculos, a superfície do cabelo é primeiramente representada por pequenas frações das proteínas (2 a 10 amino-ácidos) e, numa segunda etapa, são estudadas as interações das moléculas dos explosivos com moléculas presentes na camada

lipídica do cabelo humano. Os cálculos mostram que a dispersão e as interações de Coulomb dessas moléculas com diferentes grupos funcionais dos aminoácidos presentes na queratina são muito fracas para serem responsáveis pela ligação dos explosivos observados experimentalmente. A NG é a única espécie para a qual a adsorção a temperatura ambiente é termodinamicamente favorável sobre a superfície da proteína. A ligação de hidrogênio do TATP e NG aos centros ácidos da molécula da melanina quando estabelecida tende a ser muito mais estável do que com os outros compostos. Este resultado é compatível com dados experimentais que sugerem que a melanina pode ser responsável por importantes propriedades de adsorção em cabelos pretos. Esta explicação dos resultados experimentais está em contradição com o entendimento atual da estrutura do cabelo, pois a melanina é encontrada no córtex interno do eixo do cabelo. Portanto, não é provável que a melanina seja responsável pela forte adsorção de moléculas na superfície do cabelo. Para obter resultados confiáveis de todas as interações no sistema, foram realizados cálculos DFT, com o funcional híbrido da densidade o B3LYP e o conjunto de bases localizadas gaussianas cc-pVDZ. As geometrias foram todas otimizadas usando tanto a Mecânica Molecular quanto a DFT.

#### 1.4.1 DEGRADAÇÃO MICROBIANA DO TNT:

Por definição, a biorremediação é o uso de organismos vivos, principalmente microorganismos, para degradar os contaminantes ambientais em formas menos tóxicas. Usa-se naturalmente as bactérias e fungos ou plantas para degradar ou desintoxicar as substâncias perigosas para a saúde humana e/ou o ambiente (VIDALI, 2001).

A biorremediação de explosivos tem sido estudada principalmente com o objetivo de descobrir os microorganismos que podem ser inoculados em bio reator ou diretamente no local (inoculação), a fim de degradar os poluentes. Assim, muitas estirpes microbianas isoladas capazes de degradar ou mineralizar TNT foram identificadas a partir de solos e águas contaminadas (LEE, 2004). Tecnologias baseadas em processos biológicos foram desenvolvidas para remediação de solos e

águas contaminados por explosivos. Os principais processos desenvolvidos são bioreatores de sementes com lodo, a compostagem e a "agricultura de terra" (ESTEVE-NUNES, 2001; SNELLINX, 2002). Todas estas tecnologias requerem um tratamento ex-situ, o que significa que o solo deve ser escavado. Em todos os casos, o acompanhamento intensivo e uma avaliação final da poluição restantes são necessários para se ter em conta a protecção do ambiente (RAMOS, 2005). Estes tratamentos são adaptados para áreas altamente contaminadas com explosivos, além disto estes processos tem altissimo custo (ESTEVE-NUNES, 2001; VIDALI, 2001).

Na maioria dos casos descritos, as bactérias aeróbicas tendem a transformar a molécula de TNT, reduzindo um ou dois grupos nitro em grupos amino e gerando diferentes isómeros de compostos amino nitroaromáticos (HAÏDOUR, 1996). As bactérias aeróbicas são capazes de reduzir dois dos três grupos  $\text{NO}_2$  do TNT, mas reduzir o terceiro grupo requer condições anaeróbicas. Os processos anaeróbios têm as vantagens potenciais de uma rápida redução em um baixo potencial redox, o que minimiza a polimerização oxidativa dos substratos, devido à ausência de oxigênio (BANARJEE, 1999).

Já em (NÚÑEZ, 2001), primeiro foi analisada a estrutura química do TNT e em seguida descreveu-se como microorganismos aeróbios e anaeróbios podem atacá-lo. Algumas amostras de bactérias *Pseudomonas* e fungos são capazes de usar TNT como fonte de nitrogênio através da remoção de nitrogênio em condições aeróbicas. Isto parece implicar, em alguns casos, na remoção de grupos nitro do anel aromático. Uma série de relatórios sobre a mineralização do TNT por *Phanerochaete chrysosporium* e outros fungos que mineralizaram TNT estão disponíveis. Algumas bactérias anaeróbicas do gênero *Clostridium* e *Desulfovibrio* podem degradar TNT via triaminotolueno; também foi sugerido que algumas amostras de *Clostridium* reduzem TNT. Naquele trabalho se destacou a recente descoberta de TNT como um aceptor de elétrons alternativos em cadeias respiratórias de uma amostra de *Pseudomonas*. Foi discutida ainda uma série de aplicações biotecnológicas de bactérias e fungos, para remover TNT de solos poluídos. Estes tratamentos foram projetados para atingir mineralização ou redução de TNT, bem como a imobilização dos seus derivados amino no material húmico. Estas abordagens são muito eficientes na remoção de TNT, e uma quantidade crescente de pesquisas sobre a utilidade

potencial de fitorremediação, e plantas transgênicas com genes de bactérias para a remoção do TNT estão sendo feitas.

Com base no exposto, a remediação do TNT em águas e solos é mais do que necessária. Conseqüentemente, cientistas e indústrias estão tentando encontrar processos adequados e eficazes para remoção do TNT. Portanto, há a necessidade de desenvolver um Processo de Oxidação Avançada eficaz (POA) para a degradação destes poluentes conduzindo tanto a compostos biodegradáveis menos prejudiciais ou a sua completa mineralização (AYOUBA, 2010).

#### 1.4.2 PROCESSOS FÍSICOS PARA REMOÇÃO / DEGRADAÇÃO DO TNT

A presença de TNT e de seus produtos de degradação tanto no solo quanto em águas subterrâneas está associada com impactos diversos sobre a sociedade (PENNINGTON, 2002; CONDER, 2004).

A água contaminada por TNT é usualmente tratada por vários métodos, incluindo adsorção sobre carbono ativado (RAJAGOPAL, 2001; LEE, 2007) e reação com agentes oxidantes como o ferro metálico, por exemplo (WU, 2003; CHANG, 2007; OH, 2003). Todos esses métodos são úteis para a degradação do TNT. Entretanto, os produtos residuais após tratamento com esses métodos ainda são potencialmente nocivos.

Segundo nosso conhecimento, poucos estudos têm sido realizados sobre a degradação do TNT por meio de processos físicos (processos envolvendo adsorção e dessorção catalíticos) (AYOUBA, 2010). Um exemplo é o trabalho de (VASILYEVA, 2002) no qual se investigou a remoção de TNT por carvão ativado e sua degradação posterior. A análise confirmou a presença de 2,4,6-trinitrobenzaldeído e 2,4,6-trinitrobenzeno após a degradação. No entanto, os dados relativos à cinética de remoção e mineralização no âmbito deste processo não foram relatados no presente artigo.

(SAUPE, 1998) realizaram experiências de laboratório sobre a hidrólise alcalina de TNT e uma mistura de TNT e solo, seguido por tratamento térmico dos hidrolisados. Quatro horas de hidrólise alcalina ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 14) resultou na

desativação completa do TNT e mineralização parcial (90% da remoção do carbono orgânico dissolvido foi atingida). Assim, os autores concluíram que a hidrólise alcalina do TNT puro mostrou-se um processo de desativação segura sem detonação e com produção insignificante de gás. Os resultados sugerem que a hidrólise alcalina seguida de pós-tratamento térmico e biológico dos hidrolisados podem ser uma tecnologia eficiente para a remediação da solução de TNT altamente contaminada. Entretanto, nenhuma investigação dos subprodutos foi relatada no estudo de (SAUPE, 1998). Recentemente, (MILLS, 2003) realizaram um estudo cinético da taxa de remoção de TNT em condições alcalinas e forneceram elementos que provaram que uma das moléculas formadas era um complexo Meisenheimer (contém um íon presente no intermediário aniônico).

Note-se que, métodos físicostais como cavitação, tratamento com carvão ativado, técnicas de incineração, hidrólise alcalina e lavagem do solo com surfactantes são muito caros e muitas vezes necessitam de tratamento ex-situ adicionais que possam eventualmente produzir substâncias químicas, subprodutos ou emissões residuais de gás (AYOUBA, 2010). Uma possível alternativa então para a degradação/desativação de materiais explosivos seria a adsorção sobre outras classes de materiais, especialmente aqueles empregados usualmente em processos catalíticos. Dado a natureza destes materiais, mesmo os resíduos potencialmente nocivos poderiam ser convertidos a espécies inócuas ao meio ambiente.

## 1.5 CATALISADORES E O CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

A catálise, os catalisadores e seus processos associados formam, hoje, uma área da pesquisa científica em expansão e com implicações cada vez maiores na sociedade.

A pesquisa em catálise hoje está muito voltada para a aplicabilidade de novos materiais, o que torna o seu estudo de suma importância, principalmente a partir do começo do século atual. A funcionalidade e a seletividade desses materiais também colaboram para que estes tenham um significado ímpar na pesquisa e no desenvolvimento científico-industrial (CIOLA, 1981).

Muitos processos industriais somente são viáveis devido ao uso de catalisadores. Atualmente, se busca tornar esses processos cada vez mais eficazes, assim como fazer com que sejam produzidos um menor volume de resíduos intermediários que possam ter algum impacto ambiental (SOMORJAI, 2004).

Com o incrível desenvolvimento dos computadores e com o aumento da velocidade de processamento dos cálculos computacionais, toda a área de simulação computacional teve um avanço espetacular. Aliado a tais avanços, contamos com um excelente desenvolvimento também de novas e eficazes técnicas de cálculo computacional destinadas ao estudo e avaliação das estruturas eletrônicas de sólidos. Estes fatores combinados formam uma poderosa ferramenta para o estudo físico-químico da matéria condensada (MARTIN, 2004).

Nesses últimos anos, os cálculos e simulações feitos por tais técnicas no estudo de sólidos, superfícies e nanoestruturas têm sido cada vez mais aprimorados e realistas (STARROST, 2001; HUANG, 2008). Especificamente com respeito aos catalisadores, a última década foi rica em estudos teóricos (NORSKOV, 2009 e suas referências), levantando suficiente conhecimento acerca dos fatores que determinam a atividade e a seletividade dos catalisadores.

Vários processos apenas se tornam viáveis em função do desenvolvimento de catalisadores e das pesquisas envolvendo esses produtos. A importância da pesquisa relacionada a catalise é tão grande que, na década de 80, estimou-se que 80% dos produtos comercializados passavam, em sua produção, por algum processo catalítico (CIOLA, 1981). Em 1993, dos 20 compostos químicos mais produzidos nos Estados Unidos, 13 passavam, direta ou indiretamente, por reações catalisadas (SHRIVER, 1996). Processos para a produção de combustíveis fósseis estão diretamente ligados a processos catalíticos, por exemplo.

### 1.5.1 DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS ENERGÉTICOS POR CATALISADORES ÓXIDOS

Muitos materiais possuem significativas propriedades para utilização como catalisadores químicos de superfície, dentre eles, podemos citar, por exemplo,

superfícies de catalisadores óxidos. A química de superfícies para a degradação de agentes neurotóxicos é uma área importante da química, mas não é bem caracterizada. Nos últimos anos, importantes estudos dos fundamentos das interações entre os compostos organofosforados e superfícies de óxidos metálicos tem sido realizados (MICHALKOVA, 2004). Um outro exemplo é (ALVIM, 2009; NOVAIS, 2010; VAISS, 2009), trabalhos que estão no âmbito de um projeto CAPES Pró-Defesa coordenado pelo professor Itamar em parceria com o grupo do professor Alexandre Leitão do Departamento de Química da UFJF.

Os óxidos metálicos têm grande aplicação industrial como adsorventes, catalisadores e suporte de catalisadores. Por possuírem uma grande área superficial e alta reatividade nos sítios, caracterizados por defeitos e uma incomum estabilidade dos planos cristalinos, eles possuem alta reatividade (MICHALKOVA, 2004). Desde 1994, o uso de cálculos *ab initio* para a estrutura de superfícies tem possibilitado o estudo de uma variedade de óxidos, tais como ZnO, TiO<sub>2</sub> e MgO (001) (GILLAN, 1996).

A natureza ácida ou básica de óxidos metálicos determina sua atividade catalítica para cada espécie adsorvida (KANAN, 2002). Por conseguinte, a caracterização desta propriedade é de grande importância por estar relacionada diretamente ao processo de fisi ou quimissorção. Ademais, os óxidos metálicos, por apresentarem estabilidade térmica e mecânica, são largamente usados em catálise heterogênea (MICHALKOVA, 2007). Um grande número de reações são catalisadas por estes tipos de superfícies óxidas, e dependendo da orientação superficial estabelecida para tal, as dissociações e difusões de materiais podem ser diretamente favorecidas estruturalmente (WAGNER, 1999).

O óxido de magnésio é um óxido metálico (óxido alcalino terroso), com uma estrutura relativamente simples, assim como a estrutura do NaCl, no qual os átomos estão ordenados octaedricamente (HENRICH, 1994). O sólido e a superfície apresentam um caráter iônico, assim representado como Mg<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup>. Os íons O<sup>2-</sup> são fundamentalmente básicos, e a química do óxido de magnésio é caracterizada pela sua basicidade. Por esta razão, esta característica do MgO tem sido explorada como catalisador na catálise heterogênea básica (AVDEEV, 2003). É bem conhecido que sólidos de MgO, puros ou dopados, são bons catalisadores de muitos processos químicos (BOLDYREV, 1996).

O óxido de magnésio possui várias aplicações tecnológicas, como por exemplo, nas indústrias químicas e farmacêuticas, na agricultura e pecuária, seja na sua forma pura ou misturado a outros óxidos, como por exemplo, óxidos mistos de Mg e Al derivados da calcinação de hidrotalcitas, que são catalisadores ativos e seletivos, seja como precursores de inúmeros materiais ou como suportes para catalisadores metálicos (AVDEEV, 2003). Entretanto, interessa-nos nesta dissertação a sua utilização como adsorvente para uma possível desativação química de materiais energéticos, mais precisamente do TNT.

As interações entre sólidos e moléculas se processam nas superfícies. No caso do MgO, a superfície mais estável é a (001) (MICHALKOVA, 2004). Neste trabalho os modelos construídos para a superfície corresponderão sempre ao MgO(001) (FIG. 4, seção 4.2.1).

Cabe destacar alguns trabalhos teóricos utilizando catalisadores como objeto de estudo:

O composto dimetil metilfosfonato (DMMP) é um composto modelo, geralmente usado para o estudo experimental das interações de ésteres fosfóricos com superfícies de catalisadores óxidos. O entendimento das interações de ésteres fosfóricos com estas superfícies são muito importantes, seja para o estudo do destino e transporte de pesticidas em solo, seja também para o desenvolvimento de eficientes catalisadores para a destruição química de agentes de guerra (LI, 1991).

A desativação química de materiais energéticos organofosforados em superfície de MgO tem proporcionado bons resultados, indicando que 30% de toda superfície pode destruir tais substâncias. De acordo com Michalkova e colaboradores, as observações do estudo experimental da adsorção do DMMP em óxidos, conclui-se que, para a superfície regular de MgO, ou seja, sem defeitos, os sítios  $Mg^{2+}$  e  $O^{2-}$  também podem degradar organofosforados por meio da quebra da ligação  $P=O$  (MICHALKOVA, 2004). Outra contribuição relevante do mesmo grupo, no mesmo óxido, relata aglomerados de MgO de diversos tamanhos usados em adsorção e decomposição de Sarin (MICHALKOVA, 2004). Aquele autores também mostraram que o Sarin na superfície do MgO pode ser encontrado nos casos em que o este é fisissorvido ou quimissorvido sobre a superfície, resultando assim na polarização ou na redistribuição eletrônica do Sarin. Ainda em se tratando da metodologia de

aglomerados, recentemente foi estudada a adsorção de Sarin em sílica amorfa em (BERMUDEZ, 2007).

Em (ALVIM, 2009), foi feito um estudo da desativação do agente VX em MgO(001) por cálculos DFT, chegando a uma conclusão positiva quanto à essa desativação. Por conseguinte, para o agente neurotóxico organofosforado VX, a superfície de MgO consegue desativá-lo com sucesso. No trabalho foram realizados cálculos DFT utilizando condições de contorno periódicas, bases de ondas planas, pseudopotenciais e sua eficácia foi devidamente comprovada. Continuando com o estudo de organofosforados, recentemente (NOVAIS, 2010), estudou a adsorção destes em outro catalisador bastante conhecido, o TiO<sub>2</sub> e Ti<sub>(1-x)</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> utilizando método DFT com condições de contorno periódicas. Novais verificou a influência da substituição de titânio por zircônio em TiO<sub>2</sub> na adsorção de organofosforados. Para isso, determinou as estruturas, propriedades eletrônicas e vibracionais dos organofosforados, no caso o Paration, Sarin e VX (NOVAIS, 2010).

No caso da adsorção de espécies do tipo NO<sub>x</sub>, como por exemplo, (NO)<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> sobre óxidos alcalinos terrosos, elas se comportam como ácidos de Lewis na superfície básica de CaO e BaO. As energias de adsorção para estas duas superfícies foram calculadas usando um modelo de aglomerado, o funcional híbrido B3LYP, o conjunto de funções de base 6-31+G\* e têm os seguintes valores: para a adsorção do (NO)<sub>2</sub> sobre CaO e BaO = 1,7 e 2,1 eV (39,2 e 48,43 kcal/mol respectivamente), para o NO<sub>2</sub> sobre as mesmas superfícies = 2,1 e 2,3 eV (48,43 e 53,04 kcal/mol respectivamente), respectivamente o que corresponde a processos de quimissorção (VALENTIN,2006). Estes resultados são condizentes com os valores experimentais para a adsorção do NO<sub>2</sub>, que são 2,1 e 2,3 eV (correspondem a 48,43 e 53,04 kcal/mol) sobre as mesmas superfícies (CRC, 2000), respectivamente. A adsorção de NO<sub>2</sub> em óxidos alcalino terrosos tem sido extensivamente estudada, assim como o efeito da adsorção de pares moleculares do tipo NO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub>, NO/ NO<sub>2</sub>, ou NO/ NO (MILETIC, 2003; SCHNEIDER, 2004; BROQVIST, 2005). Foi constatado, com base em estudos de DFT com condições de contorno periódicas que nestes pares de moléculas (exceto para NO/NO), um membro é oxidado e adsorve em um site aniônico na superfície, enquanto o outro membro é reduzido e se fixa em um site catiônico na superfície, com um efeito global de estabilização que aumenta a energia de adsorção do par. Este efeito tem

sido chamado de "efeito cooperativo" que segundo o estudo teórico realizado por (SCHNEIDER,2004) fornecem uma representação correta dos nitritos e nitratos quimissorvidos nas superfícies dos óxidos. (BROQVIST, 2005) acrescenta ainda que, em seu estudo teórico com BaO, as maiores interações são entre as superfícies e os nitrito.

Existe um caráter básico nas superfícies dos óxidos alcalino-terrosos, aumentando do MgO até o BaO, devido ao tipo de potencial de Madelung (BRANDA, 2004); desta forma, é possível explicar também a diferente reatividade de ânions óxidos localizadas em diferentes posições da superfície. Neste contexto, a reação com NO<sub>2</sub> leva a uma ativação da superfície com a criação de novos centros reativos (BRANDA, 2004).

Apesar de não ser possível fazer completa inferência sobre a adsorção de uma molécula como o TNT, que é composta de três grupos nitro (NO<sub>2</sub>) ligados a um tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) apenas com base em estudos de adsorção de grupos NO<sub>x</sub>, os trabalhos supramencionados sinalizam a possibilidade de que ocorram ligações entre esses grupos com as superfícies de óxidos alcalinos terrosos.

Devido a essa gama de utilidades dos óxidos alcalino terrosos, em especial o MgO, julgamos válido realizar um estudo com esse importante catalisador para verificar sua efetividade em desativar materiais energéticos explosivos, tais como o TNT, uma vez que na literatura, ao que nos consta, não há registro do emprego desta espécie de catalisador na desativação de materiais explosivos desta natureza. A idéia seria testar uma possível quebra da ligação C-N da molécula de TNT induzida por esta superfície, removendo assim um grupo chamado de, neste caso, explosóforo, que seria o grupo NO<sub>2</sub>, desta forma desativando esta molécula.

O estado da arte na área de cálculos DFT em catálise, atualmente, consiste em: dada uma determinada reação, sob condições específicas, obter como podemos desenvolver um catalisador, adaptando sua estrutura eletrônica por variações em sua composição e estrutura física, para se obter os melhores resultados em termos de atividade e seletividade? (NORSKOV, 2009). Na busca de uma resposta satisfatória para essa pergunta se encontram os cálculos de Teoria do Funcional de Densidade têm sido largamente usados.

O extraordinário progresso no estudo de sólidos e superfícies por intermédio desse tipo de abordagem fez desta metodologia a chave para a possibilidade do

*design* de catalisadores por métodos computacionais (STARROST, 2001; HUANG, 2008; NORSKOV, 2009). Discutiremos o método DFT no cap. 3.

Cabe ressaltar que segundo pesquisa feita na literatura, não encontramos trabalhos que envolvam moléculas de tamanho comparáveis ao TNT adsorvidas sobre superfícies através de cálculos DFT periódicos. Os trabalhos encontrados que mais se assemelham ao aqui realizado são cálculos de aglomerados que envolvem, por exemplo a molécula de benzeno. Um deles trata da adsorção do benzeno sobre nanoporos de carbono ativado (TOLMACHEV, 2009). O trabalho trata de analisar as mudanças energéticas e estruturais do benzeno quanto a sua adsorção em poros nanométricos de carvão ativado através da mecânica quântica. O arranjo mais energeticamente favorável das moléculas de benzeno é considerado quando os planos moleculares estão paralelos entre si e às paredes dos nanoporos.

Em (CRUZ, 2007) é realizado um estudo da adsorção do benzeno sobre pequenos aglomerados de paládio e platina através de cálculos DFT. Todos os cálculos foram realizados utilizando o funcional híbrido B3LYP. O estudo detalhado do funcional da densidade para a adsorção do benzeno em pequenos aglomerados de Pd e Pt mostrou que as energias de adsorção, bem como os sítios de adsorção são fortemente dependentes do estado eletrônico. O objetivo principal do trabalho é ampliar o conhecimento sobre energias e geometrias para a adsorção do benzeno em pequenos aglomerados quando não há extensa superfície plana disponível.

Em (ROCHA, 2010) também é realizado um estudo teórico e experimental da adsorção do benzeno em Mo<sub>2</sub>C. Na parte teórica são realizados cálculos em DFT com condições de contorno periódicas e o funcional utilizado neste trabalho foi o PBE. O objetivo deste trabalho é o de elucidar o processo de desativação que ocorre durante a hidrogenação do benzeno quando o carboneto de molibdênio é usado como catalisador. O estudo inclui cálculos DFT da interação do benzeno com as superfícies ortorrômbica e hexagonal de Mo<sub>2</sub>C.

Também existem trabalhos envolvendo o estudo da goetita mineral em si (AQUINO, 2008), e envolvendo a goetita e sua interação com substâncias mensuráveis como, por exemplo, a água, ácido acético, acetato e o próprio benzeno (AQUINO, 2007). Foram usados cálculos de mecânica quântica baseados em DFT para descrever todo o processo de interação, e para isso o funcional B3LYP foi empregado.

Cálculos DFT com condições de contorno periódicas são uma ferramenta poderosa e acurada, pois existem bons funcionais para cálculos de propriedades de sólidos e geralmente com ganho computacional quando comparado com cálculos de aglomerado.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho visa obter por DFT com cálculos de condição de contorno periódicas as conformações e as energias envolvidas no processo de adsorção de moléculas componentes do 2,4,6-trinitrotolueno sobre a superfície de óxido de magnésio (001). Esta é uma forma de se avaliar essa superfície atuando como um potencial catalisador para uma reação de desativação do composto explosivo.

A análise será feita sobre a superfície do óxido contendo primeiramente duas camadas fixas em suas posições de equilíbrio e posteriormente com a superfície contendo três camadas, duas fixas em suas posições de equilíbrio [valores citados em (MILETIC, 2006)] e uma terceira podendo sofrer otimização de geometria. Com esses dados temos por objetivo comparar a influência desta terceira camada, podendo sofrer otimização de geometria, sobre a energia eletrônica do sistema em questão.

Buscamos com isso determinar a magnitude das energias de adsorção visando o enfraquecimento das ligações moleculares para uma possível remoção dos grupos nitro do TNT. Cabe ressaltar que este estudo em particular tem um forte aspecto dual no seguinte sentido: a importância militar consta em deter conhecimento teórico sobre desativação desse material energético, o que certamente pode ajudar em medidas de prevenção e defesa nacional, e o viés civil busca encontrar métodos de se despoluir áreas contaminadas por tais materiais. Um particular interesse nesse explosivo secundário recai sobre o fato do TNT ser de grande relevância científica mundial, ser quimicamente estável, potente e um produto largamente utilizado no Brasil.

### 3 BASES TEÓRICAS E MÉTODOS UTILIZADO

#### 3.1 MÉTODO DE HARTREE-FOCK (HF)

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação para descrever o caráter ondulatório das partículas (KOHN, 1999), que na forma independente do tempo escreve-se como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_t\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $E_t$  é a energia total do sistema,  $\vec{R}$  e  $\vec{r}$  simbolizam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

A expressão do operador hamiltoniano molecular, em unidades atômicas ( $e = 1, h = 1, m_{el\acute{e}tron} = 1$ ), é:

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2m_\mu} \nabla_\mu^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (2)$$

onde,  $\hat{T}_N$  é o operador da energia cinética nuclear,  $M_A$  é a massa do núcleo A,  $m_\mu$  é a massa do elétron,  $\hat{T}_e$  é o operador da energia cinética eletrônica,  $\hat{V}_{Ne}$  é o operador referente à atração elétron-núcleo,  $Z_A$  é a carga do núcleo A,  $\hat{V}_e$  é o operador da energia potencial elétron-elétron e  $\hat{V}_N$  é o operador da energia potencial núcleo-núcleo.

No entanto, a equação (1) só possui solução analítica em alguns poucos casos. Quando nos referimos a átomos, por exemplo, só é possível resolver analiticamente esta equação para átomos hidrogenóides. Esta restrição advém da dificuldade, ou impossibilidade, de separar as coordenadas de posição dos diversos termos de potencial elétron-elétron. Assim, para resolvê-la é preciso, na prática, recorrer a algumas aproximações.

A primeira dessas aproximações diz respeito a separação das coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e

as forças eletrostáticas aplicadas nas partículas são da mesma magnitude, se considera que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. Isso quer dizer que, o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, o que permite separar as coordenadas eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos. Esta é a chamada *aproximação de Born-Oppenheimer*, que simplifica o problema de muitos corpos ao de elétrons dinâmicos em alguma configuração congelada dos núcleos (PAYNE, 1992).

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao considerar as coordenadas  $\vec{R}$  das equações (1) e (2) fixas, ainda há o problema de separar as coordenadas do termo de interação entre os elétrons,  $\hat{V}_e$  (SZABO, 1996). Dessa maneira, para resolver a equação (1), ainda é necessário recorrer a outras aproximações.

O problema causado pela não separação das coordenadas em  $\hat{V}_e$  faz com que a função de onda do sistema seja um problema em  $3N$  variáveis, onde  $N$  é o número de elétrons do sistema. Em 1928, Hartree propôs escrever a função de onda polieletrônica como um produto de  $N$  funções de um elétron:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (3)$$

As repulsões entre os elétrons são tratadas como um campo médio, ou seja, o potencial efetivo agindo em um elétron qualquer é produzido pelo campo médio dos outros  $(N-1)$  elétrons.

Assim, escrever a função de onda como proposto por Hartree [equação (3)] e encontrar as diversas funções de um elétron que a compõe, implica em resolver  $N$  equações de Schrödinger de sistemas com um elétron. Ou seja, o método troca um problema em  $3N$  variáveis por  $N$  problemas de 3 variáveis. Para resolvê-lo, deve-se recorrer a um método de cálculo conhecido como “campo auto-consistente” (do inglês, self consistent Field, SCF), que permite determinar a melhor função  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  que minimize a energia total do sistema (JONES, 1989).

Há, no entanto, um problema com a função de onda proposta por Hartree: embora seja um produto de funções orbitais, não contempla o fato de que os elétrons são férmions e indistinguíveis. A função de onda de um sistema de férmions deve ser anti-simétrica com relação à troca de posição dos elétrons. Isso tem duas

conseqüências. A primeira é que não é suficiente utilizar funções orbitais para construir a função de onda. Deve-se substituí-las por orbitais-spin,  $\psi_i(r_i) = \phi_i\sigma$ , onde  $\phi_i$  é uma função orbital e  $\sigma$  é uma função de spin. Além disso, a função de onda não pode mais ser escrita como um produto simples, mas como um produto anti-simetrizado. Estas observações foram feitas em 1930, de forma independente, por Fock e Slater. Assim, o *método de Hartree-Fock* (HF) é aquele que faz cálculos de campo auto-consistente utilizando spin-orbitais em uma função de onda anti-simetrizada (SAHNI, 1997).

A função de onda do método HF é escrita como um determinante cujos elementos são orbitais-spin. Tal determinante é conhecido como *determinante de Slater*.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

onde  $1/\sqrt{N!}$  é a constante de normalização e N é o número de elétrons.

A energia para a função de onda descrita em (4) será:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N J_{ij} - K_{ij} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \quad (5)$$

onde  $h_i = \langle \psi_i(\vec{r}_i) | \hat{h}_i | \psi_i(\vec{r}_i) \rangle$  e se refere a energia de um átomo hidrogenóide;

$J_{ij} = \langle \psi_i(\vec{r}_i) | \langle \psi_j(\vec{r}_j) | \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_i(\vec{r}_i) \rangle | \psi_j(\vec{r}_j) \rangle$  fornece a energia de repulsão

colombiana entre os pares de elétrons;  $K_{ij} =$

$\langle \psi_i(\vec{r}_i) | \langle \psi_j(\vec{r}_j) | \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_j(\vec{r}_i) \rangle | \psi_i(\vec{r}_i) \rangle$  é chamada de integral de troca, que não

possui análogo clássico, aparece como conseqüência da antissimetrização da

função de onda e contribui para a diminuição da energia do sistema; e  $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$  é

a função delta de Kronecker, que compara os valores dos números quânticos  $m_s$  dos elétrons  $i$  e  $j$ , assumindo valor 0, caso  $m_{s_i} \neq m_{s_j}$ , ou 1, caso  $m_{s_i} = m_{s_j}$  ou seja, as

integrais de troca só não são nulas entre elétrons de mesmo spin. As integrais de Coulomb,  $J_{ij}$ , por sua vez, mostram que é energeticamente desfavorável um elétron

ficar próximo ao outro. Já as integrais de troca vão além: é energeticamente desfavorável elétrons de mesmo spin ficarem próximos.

Entretanto, trocar os orbitais por spin-orbitais e escrever a função de onda como um produto anti-simetrizado não elimina a aproximação do campo-médio. E a principal consequência desta aproximação é não descrever o movimento correlacionado dos elétrons. Assim, é conveniente definir a diferença entre a energia eletrônica exata de um sistema de muitos corpos e a obtida pelo método Hartree-Fock é chamada de energia de correlação (VIANNA, 2004)

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (6)$$

onde  $E_{HF}$  é a energia do sistema calculada pelo método HF, e  $E_{exata}$  é a energia do sistema para uma solução exata não relativística da equação de Schrödinger (ATKINS, 1997; LEVINE, 2000).

Para calcular a energia de correlação deve-se recorrer a outros métodos: os chamados *pós Hartree-Fock*.

### 3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Outra abordagem possível é escrever os componentes da equação (1) em termos da densidade de partículas,  $n(\vec{r})$ , ou seja (JONES, 1989):

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + \int d^3r n(\vec{r}) v(\vec{r}) = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (7)$$

onde  $T[n(\vec{r})]$  é o funcional da energia cinética,  $U[n(\vec{r})]$  é o funcional da energia de interação coulombiana,  $V[n(\vec{r})]$  é o funcional da energia potencial devida ao potencial externo (potencial de interação entre núcleo e elétrons),  $v(\vec{r})$ .

Embora a proposta de escrever a energia em termos da densidade de partículas seja conhecida desde os trabalhos de Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1928), foi somente em 1964 que veio a demonstração de que as propriedades do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes são funcionais de

$n(\vec{r})$ . Isso foi feito por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964), que propuseram os dois teoremas básicos da Teoria do Funcional da Densidade:

Teorema 1: o potencial externo sentido pelos elétrons [  $v(\vec{r})$  na equação (7)] é determinado univocamente pela densidade eletrônica  $n(r)$ , além de uma constante aditiva;

Corolário: Uma vez que  $n(r)$  determina univocamente  $v_{ext}(r)$ , este também determina o estado fundamental da função de onda  $\Phi$ , que deverá ser obtida resolvendo a integral de muitos corpos da equação de Schrödinger. Assim, pode-se calcular qualquer outra propriedade do sistema a partir desta densidade.

Teorema 2: Um funcional universal para a energia,  $E[n]$ , em termos da densidade  $n(r)$  pode ser definido para qualquer potencial externo  $v_{ext}(r)$ . Para um  $v_{ext}(r)$  em particular, o estado fundamental exato do sistema é o valor mínimo global para o funcional em questão e a densidade que minimiza este funcional é a densidade exata do estado fundamental  $n_0(r)$ . Assim, o estado fundamental pode ser obtido iterativamente (MARTIN, 2004).

### 3.3 EQUAÇÃO DE KOHN-SHAM

A minimização explícita do funcional da energia, na prática, não é trivial. O termo  $T[n(\vec{r})]$  pode ser escrito como (KOHN, 1999):

$$T[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + T_C[n(\vec{r})] \quad (8)$$

onde  $T_S[n(\vec{r})]$  representa a energia cinética de partículas não-interagentes e  $T_C[n(\vec{r})]$  trata da correlação eletrônica.

Embora não se conheça a forma explícita de  $T_S[n(\vec{r})]$  como um funcional de  $n(\vec{r})$ , esta grandeza pode ser facilmente expressa em termos de orbitais  $\phi_i(\vec{r}_i)$  de um sistema não-interagente com densidade  $n(\vec{r})$ . Como todos os  $\phi_i(\vec{r}_i)$  são funcionais de  $n(\vec{r})$ , podemos reescrever a equação (3) como (CAPELLE, 2006):

$$E[n(\vec{r})] = T_S[\{\phi_i[n(\vec{r})]\}] + U_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (9)$$

onde  $U_H$  é a energia de Hartree, e o termo  $E_{xc}$  contém  $T_C$  e a diferença  $U - U_H$  - ou seja, tudo que se refere à troca e correlação, sendo chamado de *energia de troca e correlação*.

A equação (9) é formalmente exata. Sua condição de minimização é:

$$0 = \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_S[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_S[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (10)$$

Não se conhece a forma de  $E_{xc}$ , mas o teorema de Hohenberg-Kohn garante que é um funcional da densidade. Além disso, com  $T_S$  escrito como funcional dos orbitais  $\phi_i$ , não é possível fazer a minimização direta de (9) com relação à  $n$ . Assim, faz-se necessário recorrer a um esquema proposto em 1965, por Kohn e Sham (KOHN, 1965).

Considerando um sistema de partículas não-interagentes movendo-se sob um potencial externo  $v_S(\vec{r})$ , a condição de minimização será simplesmente:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta n_S} = \frac{\delta T_S}{\delta n_S} + v_S(\vec{r}) \quad (11)$$

Escolhendo  $v_S(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ , a solução da equação (11) será  $n_S(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$  e esta se torna equivalente a equação (10). Assim é possível calcular a energia do sistema através de:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_S(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (12)$$

que é conhecida como equação de Kohn-Sham para o orbital  $\phi_i(\vec{r})$ .

A exemplo do que acontece no método de Hartree-Fock, a soma dos autovalores da equação de Kohn-Sham não é a energia total do sistema. O significado de tais autovalores ainda é assunto de pesquisa atual, embora se saiba que, para qualquer sistema finito (átomos ou moléculas), o último autovalor ocupado é uma aproximação à energia de ionização exata (ALMBLADH, 1985).

É importante observar que a DFT na abordagem Kohn-Sham difere do método Hartree-Fock em alguns aspectos, dentre os quais podemos citar: Na teoria HF, a função de onda é expressa como um determinante de Slater construída a partir de

um conjunto de  $N$  funções de onda de um elétron ( $N$  sendo o número de elétrons do sistema). Já a DFT considera também as funções de um único elétron. No entanto, enquanto a teoria HF, de fato calcula a função de onda de todos os  $N$  elétrons, a teoria do funcional da densidade calcula a energia total em função da distribuição da densidade eletrônica global (MARTIN, 2004; LEACH, 2001).

### 3.4 CONSTRUÇÃO DE FUNCIONAIS

Como visto, a Teoria do Funcional da Densidade se tornou prática através da abordagem de Kohn-Sham, por meio da decomposição da energia até o funcional de troca e correlação  $E_{xc}[n(r)]$ . As aproximações de  $E_{xc}[n(r)]$  são construídas utilizando os conhecimentos da física de muitos corpos. As diferentes gerações de funcionais de  $E_{xc}[n(r)]$  possibilitam o cálculo de propriedades de uma variedade de materiais, com balanço entre custo computacional e precisão.

A seguir, será apresentada a classe do funcional utilizado nesse trabalho e também, de forma simplificada, uma outra classe de funcionais apenas para ilustrar a melhoria do funcional utilizado.

#### 3.4.1 APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL

A aproximação da densidade local, LDA (do inglês *local density approximation*), foi proposta nos artigos pioneiros da DFT (HOHENBERG, 1964, KOHN, 1965). Sua estrutura funcional deriva dos funcionais Thomas-Fermi-Dirac, assumindo que a energia de troca e correlação é um funcional local da densidade eletrônica. O modelo mais utilizado corresponde ao líquido de elétrons homogêneo (do inglês *homogeneous electron liquid* - a diferença da denominação entre líquido de elétrons e gás de elétrons se refere à presença e à falta de interação elétron-elétron. Em outras áreas da física da matéria condensada, como em semicondutores, ambos são

denominados *gás de elétrons*, diferenciados como sendo *gás de partículas interagentes ou não-interagentes*).

Na aproximação da densidade local, cada região do espaço de densidade  $n(r)$  do sistema não-homogêneo (ex: átomo, molécula, sólido) é tratado localmente como um líquido de elétrons homogêneo:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) e_{xc}^{hom}[n(r)] \quad (13)$$

de modo que  $e_{xc}^{hom}$  pode ser generalizado para densidades locais  $n(r)$ . A abordagem simples da LDA possibilita acesso a propriedades de sistemas muito complexos, para os quais não há energias de troca e correlação exatas.

Para muitas propriedades em sólidos, a LDA fornece resultados satisfatórios, como distâncias de equilíbrio, geometrias, frequências de vibração e densidade de carga, predizendo corretamente tendências físicas de diferentes sistemas, com resultados superiores a Hartree-Fock (BARTH, 2004). No entanto, observa-se um excesso de energia de ligação, dificuldade ao tratar propriedades magnéticas (ferromagnetismo, por exemplo) e de correlações fortes, subestimação do *gap* de energias, além de limites de dissociação molecular incorretos. Muitos desses problemas podem ser atribuídos ao erro de auto-interação, ao erro de delocalização e ao erro de correlação estático (COHEN, 2008).

Um outro método predecessor da LDA Kohn-Sham, denominado  $X\alpha$ , foi proposto por Slater em 1951 (SLATER, 1951) com o intuito de simplificar o método Hartree-Fock. Originalmente, Slater utilizou um parâmetro  $\alpha = 1$  no potencial local, que não corresponde ao funcional de energia de troca de Dirac, recuperado com  $\alpha = 2/3$ . Essa ambigüidade levou na prática a considerar  $\alpha$  como um parâmetro ajustável em muitos cálculos e, em particular, átomos e moléculas apresentam  $\alpha \approx 0.75$  (PARR, 1989). Os cálculos do método  $X\alpha$ , predecessores da DFT Kohn-Sham, correspondem a uma significativa simplificação do método HF, embora de caráter empírico e desprovido de efeitos de correlação.

### 3.4.2 APROXIMAÇÃO DE GRADIENTES GENERALIZADOS

As denominadas aproximações de gradientes generalizados (GGAs) surgiram para corrigir problemas de efeitos espúrios da aproximação de gradientes. Em 1969, Herman *et al.* apresentaram uma proposta para troca contendo gradientes muito semelhantes ao funcional  $X\alpha$ , adicionando um parâmetro empírico  $\beta$  ajustado a átomos, denominado funcional  $X\alpha\beta$ . Ao longo das décadas seguintes, o estudo cuidadoso do líquido de elétrons fracamente perturbado, tanto no espaço real quanto recíproco, permitiu uma maior compreensão dos efeitos locais da repulsão de Coulomb. Através do conceito do denominado buraco de troca e correlação (PERDEW, 2003), e do uso de vínculos como regras de soma, foi possível construir aproximações de gradientes muito superiores à LDA. As GGAs atualmente formam uma classe de funcionais com a forma geral

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3 r f(n(r), |\nabla n(r)|) \quad (14)$$

onde  $f(n(r), |\nabla n(r)|)$  é uma função qualquer das densidades e gradientes, construída a partir de resultados de primeiros princípios, podendo conter ou não parâmetros ajustados.

Enquanto muitos funcionais utilizavam propriedades do líquido de elétrons visando assim obter uma boa descrição de sólidos, Becke introduziu na década de 80 uma abordagem voltada especificamente a sistemas atômicos e moleculares. Os resultados deste funcional, quando combinado a um funcional aproximado de correlação, diminuem os erros das energias das atomizações LDA por quase uma ordem de grandeza (BARTH, 2004; BECKE, 1986). A GGA de Becke (B88) (BECKE, 1988) busca satisfazer também o decaimento exponencial da densidade de carga de um sistema finito.

A GGA publicada por Perdew e Wang em 1991 (PW91) (PERDEW, 1991; PERDEW, 1992) elabora a forma de B88, tentando agregar o máximo de vínculos exatos então conhecidos. A troca de PW91 GGA apresenta a seguinte construção:

$$F_x^{PW91} = \frac{1+0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s)+[0.2743-0.1508 \exp(-100s^2)]s^2}{1+0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s)+0.004s^4} \quad (15)$$

onde a exponencial Gaussiana é inserida para satisfazer a expansão em gradientes de segunda ordem, e seu expoente, de modo a recuperar parte do  $F_x^{B88}$  entre  $0.2 < s < 3$ , a região onde os gradientes modificam mais as energias dos átomos (BURKE, 1997).

Todo o conhecimento adquirido ao longo das diferentes GGAs resulta, na década de 90, no funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW, 1996), anunciado como “*GGA made simple*” por simplificar a construção e implementação de PW91, embora PBE seja comumente considerado funcional equivalente a PW91 (PERDEW, 1996).

Entretanto, deve-se notar que, tanto funcionais do tipo LDAs ou GGAs apresentam deficiências formais que podem ser mapeadas a uma série de falhas como, por exemplo, na subestimação do *gap* de energias, no tratamento de sistemas fortemente correlacionados, na dissociação molecular, na transferência de carga, e outros (COHEN, 2008).

Também são comumente utilizados funcionais híbridos, mesclando termos de troca oriundos da metodologia HF com parâmetros empíricos (VIANNA, 2004), um exemplo é o largamente usado B3LYP. A escolha do funcional adequado é fundamental no uso do método DFT (LEACH, 2001).

### 3.5 PSEUDOPOTENCIAIS

Como se sabe da mecânica quântica, as funções radiais têm números diferentes de nós (cruzamentos com o eixo  $r$ ) dependentes de seus números quânticos  $n$  e  $l$ . Isso está ilustrado na FIG. 2, que mostra funções atômicas radiais dos tipos 3s, 3p e 3d, sendo que as duas primeiras têm nós e portando oscilam próximo ao núcleo. Essas funções com oscilações rápidas, ao serem expandidas em ondas planas, necessitam de ondas com pequeno comprimento de onda (grande valor de  $G$ , onde  $G$  são os vetores de translação da rede recíproca do cristal) para que sejam representadas corretamente. Assim, teríamos que aumentar muito a energia de

corde para assim incluir ondas planas com grande valor de  $G$ , para descrever corretamente o sistema. Esta conclusão é especialmente válida para funções de onda de elétrons de camadas internas, cujas funções de onda radiais têm oscilações muito mais rápidas por estarem concentradas muito próximo ao núcleo.

O uso de pseudopotenciais pode resolver este problema. Nesta abordagem, o potencial criado pelo núcleo atômico, que é um potencial coulombiano da forma  $\frac{1}{r}$ , é substituído por um *pseudopotencial*, que é determinado previamente para que tenha determinadas características.

A geração do pseudopotencial começa com um cálculo da estrutura eletrônica do átomo, no qual se obtêm as funções de onda e níveis de energia para o átomo do elemento químico em questão. O pseudopotencial é construído a partir de resultados de forma que tenha as seguintes propriedades (SINGH, 1994; KOHANOFF, 2006):

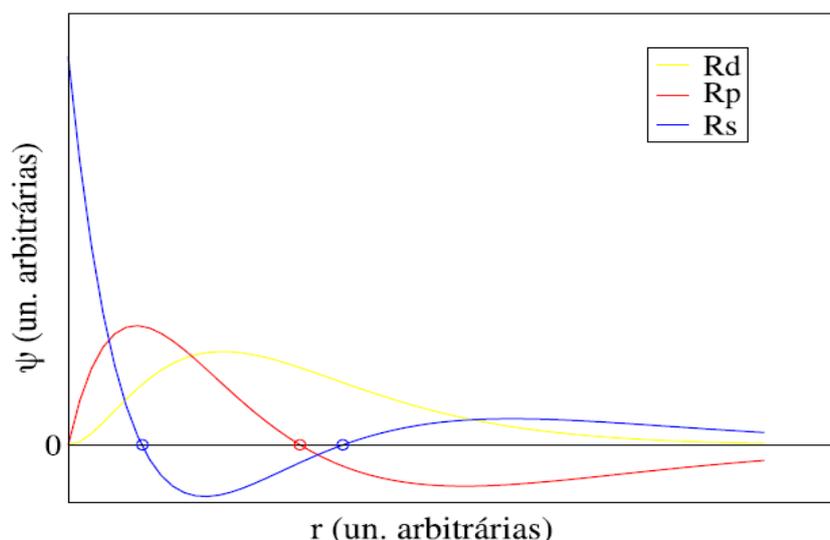


FIG. 2 Funções radiais 3s, 3p e 3d para átomos hidrogênicos (sem normalização). As funções tem 2, 1 e 0 nós, respectivamente (SANTOS, 2009).

1. Os estados de caroço, ou de camada interna, são suprimidos. Na maioria dos casos, apenas os elétrons da camada externa (camada de valência) participam das ligações químicas. Os elétrons das camadas internas, chamados elétrons de caroço, não participam das ligações químicas e seus orbitais permanecem praticamente inalterados, independentemente do ambiente químico onde o átomo é colocado, por estarem localizados mais próximos do núcleo que os orbitais de valência. Por este motivo, os elétrons de caroço podem ser suprimidos do cálculo e é isso que o pseudopotencial faz, o que reduz o esforço computacional do cálculo.

2. Para os estados de valência, o cálculo com o pseudopotencial deve resultar nos mesmos autovalores de energia que o cálculo original, sem pseudopotencial:

$$E_{i(PS)} = E_i.$$

3. As funções de onda obtidas com o pseudopotencial devem ser idênticas às do cálculo original para um raio maior que um certo valor, chamado de raio de corte ( $r_c$ ):  $\varphi_{(PS)}(r) = \varphi(r)$  para  $r > r_c$  (aqui  $\varphi$  representa apenas a parte radial da função de onda).

4. Para  $r < r_c$ , as funções de onda obtidas com o pseudopotenciais são *suaves*, ou seja, não possuem nós e podem ser descritas por ondas planas de pequeno  $\mathbf{G}$ . Esta propriedade permite que se reduza o valor da energia de corte, o que reduz muito o esforço computacional do cálculo em relação a um cálculo que não faz uso de pseudopotenciais.

5. A norma da função de onda obtida com o pseudopotencial entre 0 e  $r_c$  é a mesma que a da função de onda original. Pseudopotenciais que têm esta propriedade, expressa pela equação abaixo, são chamados de pseudopotenciais com conservação de norma (“norm conserving”):

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi_{(PS)}^*(r) \varphi_{(PS)}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (16)$$

O valor de  $r_c$  é escolhido durante a geração do pseudopotencial. A escolha de um raio adequado é fundamental para a *transferibilidade* do pseudopotencial, que é a característica de produzir resultados corretos quando o átomo está em um ambiente químico diferente daquele que foi usado na geração do pseudopotencial.

Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) propôs a criação de potenciais que não possuem a propriedade de conservação de norma e, por esse motivo, podem ser tornados muito mais suaves, permitindo reduzir a energia de corte das ondas planas. São os chamados pseudopotenciais *ultrasoft*. A ausência da conservação de norma traz algumas desvantagens (SINGH, 1994): as funções de onda não são normalizadas, a equação de autovalores passa a ter um termo de *overlap* não-diagonal e a expressão da densidade de carga precisa ser corrigida. Na FIG. 3, pode-se ver um exemplo da vantagem do uso de pseudopotenciais ultrasoft, representa um cálculo para um átomo isolado de oxigênio, com dois pseudopotenciais diferentes, um deles Troullier-Martins (TROULLIER, 1991) de

norma conservada e o outro Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RAPPE, 1990) *ultrasoft*, onde variando a partir de um valor pequeno no corte de ondas planas temos um valor constante para a energia total do sistema.

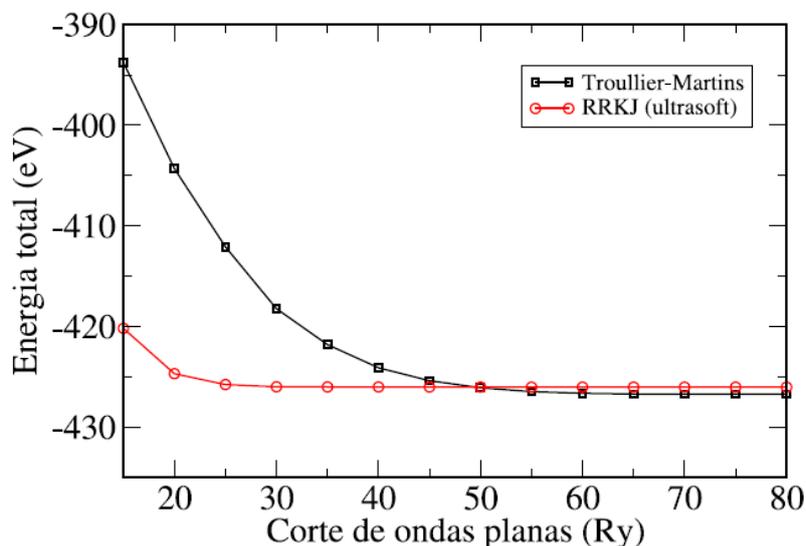


FIG 3 Energia total em função da energia de corte para um átomo de oxigênio isolado, com pseudopotencial de norma conservada (preto) e *ultrasoft* (vermelho) (SANTOS, 2009).

### 3.6 ESTUDO DA ADSORÇÃO

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de uma substância se acumular sobre a superfície de outra damos o nome de adsorção (CIOLA, 1981). O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, os quais eram liberados quando submetido ao aquecimento.

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida ou líquida. Geralmente, a adsorção ocorre como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (CIOLA, 1981).

Quando uma molécula adere a uma superfície, ela pode se ligar através de uma interação química (quimissorção) ou de uma interação física (fisissorção) (KEANE, 2003).

Quimissorção envolve a formação de uma ligação química entre o adsorbato e a superfície. Já a fisissorção envolve interações mais fracas com a polarização do adsorbato e da superfície ao invés da transferência de elétrons entre eles. A TAB. 2 abaixo compara e contrasta vários aspectos gerais da quimissorção e da fisissorção.

Essa distinção entre quimi e fisissorção é muito útil na maioria dos casos. A 0K todo o movimento molecular, além daquele associado com a energia do ponto zero, cessa. Isso significa que todas as substâncias químicas condensam, se a temperatura for suficientemente baixa. Outra maneira de interpretar tal fato é que qualquer substância química adsorve se a temperatura é baixa o suficiente.

TAB. 2 Comparacao entre quimissorção e fisissorção (SOMORJAI, 2004; CIOLA, 1981).

| Adsorção Química (quimissorção) | Adsorção Física (fisissorção) |
|---------------------------------|-------------------------------|
| troca de elétrons               | Polarização                   |
| formação de ligação química     | atração do tipo van der Waals |
| Forte                           | Fraca                         |
| > 20 Kcal mol <sup>-1</sup>     | < 20 Kcal mol <sup>-1</sup>   |

A quimissorção é altamente direcionada pois há formação de ligação química, assim como são todas as ligações químicas. Por isso, adsorbatos quimissorvidos aderem em locais específicos e exibem uma interação de ligação que depende fortemente de sua posição e orientação exatas, no que diz respeito ao substrato. Em metais, os átomos quimissorvidos tendem a se ligar em locais de menor coordenação.

Espécies fisissorvidas não enfrentam tais interações fortemente direcionais. Portanto, elas se ligam mais tênueamente a locais específicos e enfrentam uma interação atrativa com a superfície muito mais uniforme. Em muitos casos, as interações entre os fissisorbados são tão fortes quanto ou mais fortes que a interação com a superfície.

Para obtenção das energias de adsorção foram realizados cálculos de otimização das estruturas separadas e do sistema adsorvido. Depois da obtenção destes valores de energia, foram encontradas as energias de adsorção de acordo com a equação:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{TNT/MgO}} - (E_{\text{TNT}} + E_{\text{MgO}}) \quad (17)$$

sendo  $\Delta E_{\text{ads}}$  a energia de adsorção,  $E_{\text{TNT/MgO}}$  a energia do sistema adsorvido,  $E_{\text{TNT}}$  a energia da molécula de TNT separado e  $E_{\text{MgO}}$  a energia da superfície catalisadora de MgO separado.

### 3.7 ANÁLISE DA DENSIDADE DE CARGA

Logo após o termino da simulação da adsorção da molécula de TNT sobre a superfície de óxido de magnésio, foi feita a análise da densidade de carga de cada sistema.

A densidade de carga ou distribuição de densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  é uma propriedade classificada como local, ou seja, é definida para cada ponto no espaço indicado pelo vetor  $\vec{r}$ . Essa densidade de carga eletrônica esta relacionada com a função de onda pela equação:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (18)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|$  é a função de onda da n-ésima banda.

Através desse tipo de análise, é possível averiguar o tipo de adsorção existente entre as espécies envolvidas – química ou física. Esse critério adotado para classificar o tipo de adsorção, analisando as diferenças de densidade eletrônica calculadas, é visual e qualitativo. Caso ocorra uma grande modificação na diferença de densidade de carga eletrônica entre átomos, ocorre a transferência de carga, portanto, adsorção química (ou quimissorção). Caso não ocorra esta transferência, existe somente interação induzida (dipolo induzido – dipolo induzido), e chamada assim de adsorção física (ou fisissorção). Interações fracas, do tipo van der Waals,

que podem ser dominantes numa fisissorção, não são simuladas pelo método DFT com o funcional GGA.

Essa análise é feita calculando a densidade total de cargas eletrônicas do sistema como um todo, a densidade de cargas da superfície pura e da espécie a ser adsorvida livremente, todas elas estando com geometrias previamente otimizadas.

A partir desses resultados, subtrai-se da densidade total de cargas do sistema adsorvido a densidade de cargas da superfície pura e a densidade de cargas da molécula livre que se deseja adsorver, que neste caso é o 2-4-6-trinitrotolueno (TNT), de acordo com a equação (18). O resultado dessa operação é a densidade de cargas resultante da interação entre as espécies envolvidas no estudo, na qual se verifica regiões de acúmulo e de depleção de carga eletrônica de todos os envolvidos.

$$\rho_{diff}(\vec{r}) = \rho_{TNT/surf}(\vec{r}) - \rho_{surf}(\vec{r}) - \rho_{TNT}(\vec{r}) \quad (19)$$

### 3.8 O PROGRAMA UTILIZADO

Este trabalho foi desenvolvido utilizando o pacote QUANTUM ESPRESSO (GIANOZZI, 2009), um software livre distribuído sob a licença GNU GPL (General Public License), cujo programa principal nos permite calcular energia total, a estrutura eletrônica de sólidos periódicos, densidades de carga, moléculas, e diversas outras propriedades através de cálculos de pós processamento. Este pacote é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965), utiliza condições de contorno periódicas, pseudo-potenciais e bases de ondas planas (PAYNE, 1992).

O potencial de troca e correlação utilizado foi a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) do tipo PW91 (PERDEW, 1992). Os pseudopotenciais são do tipo Vanderbilt (VANDERBILT, 1990). Já a função de onda foi expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima de 40Ry (~545 eV). Ao realizar testes para definir a amostragem de pontos da zona de Brillouin, optou-se por utilizar o

ponto Gama (ponto de maior simetria), visto que os resultados obtidos mostravam mínimas variações de energia em amostragens contendo mais pontos.

Quanto às variáveis de alargamento das ocupações (*smearing* e *degauss*) que promovem o alargamento das ocupações eletrônicas próximas à energia de Fermi, pela aplicação da função de Fermi-Dirac, gaussiana ou outra, estas não foram usadas. A razão é que são necessárias apenas para sistemas metálicos; como em nosso caso a superfície utilizada é isolante, não foram utilizadas.

O programa foi desenvolvido para cálculos de sólidos. Assim, para se trabalhar com superfícies, devemos incluir algumas adaptações no uso do programa para que seja possível a realização do trabalho. Para construir células unitárias que representem superfícies, é necessária a adição de uma camada de vácuo nas células unitárias que representam o volume. Com isso, automaticamente, são criadas duas superfícies e uma camada de átomos entre elas.

Todas as estruturas deste trabalho foram obtidas pela minimização da energia, com critério de convergência de  $10^{-7}$  Ry, uma convergência 10 vezes melhor do que o padrão do programa, que é para se ter uma maior confiabilidade no processo em que estamos interessados. O método de minimização (otimização) utilizado foi o mais popular dos métodos Quase-Newton, que é o BFGS (MARTINEZ, 2000), denominado dessa maneira para referir-se aos idealizadores da técnica: Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno. É um método de otimização não-linear, obtido a partir de uma variação do método de Newton (AVRIEL, 2003).

No site do pacote ESPRESSO são encontradas várias informações sobre o programa principal, programas auxiliares (como o utilizado para a visualização e análise das estruturas – XCrysden), assim como sobre os potenciais disponíveis para uso. Fazendo uma leitura sobre essas informações encontramos o site do autor dos pseudopotenciais (MEYER, 2002) utilizados neste trabalho que afirma que os potenciais utilizados fazem parte de um conjunto de potenciais destinados a cálculos envolvendo moléculas orgânicas. Este mesmo autor recomenda utilizar um corte na energia cinética máxima de 25Ry (~340 eV) para os mesmos, e diz que para uso em óxidos, uma energia de corte maior é recomendada. Como indicado, neste trabalho foi utilizada uma energia de corte fixa, com valor de 40Ry, a máxima necessária citada pelo autor.

### 3.9 PROBLEMÁTICA DOS CÁLCULOS

O estudo da adsorção do TNT em MgO revelou alguns problemas durante toda a análise e fase de cálculos. Desde a construção da supercélula do óxido que viria a abrigar a molécula de TNT, quanto interações espúrias entre as partes foram, por diversas vezes motivos para problemas durante a execução dos cálculos.

No que se refere à construção da supercélula para representar a superfície, sobre a qual posteriormente a molécula de TNT seria depositada, foi um dos primeiros motivos para preocupação. Uma vez que a molécula de TNT possui 21 átomos e quando otimizada acabou se mostrando praticamente planar, seu tamanho entre eixos era relativamente grande ( $\sim 8 \text{ \AA}$ ). Assim, para sua correta deposição sobre a superfície de MgO tivemos que fazer diversos testes verificando o menor tamanho da superfície que garantiria uma não interação entre as moléculas envolvidas no cálculo, uma vez que a metodologia de cálculo periódico reproduziria a supercélula produzida inicialmente em todos os eixos simétricos de translação. Este estudo prévio acabou mostrando ser necessária uma superfície de MgO com 50 átomos por camada da superfície, um número muito grande de átomos (150 átomos da superfície + 21 átomos da molécula = 171 átomos) quando comparamos com outros trabalhos da literatura (trabalhos já citados no texto). Construir essa supercélula de forma correta já se mostrou, em primeiro momento, um desafio, e foi extremamente trabalhoso realizar essa etapa do trabalho.

Uma prática para otimizar cálculos que também pode ser utilizada em modelagem molecular seria substituir grupos considerados não interagentes da molécula adsorvida por radicais menores, para assim reduzir drasticamente o custo computacional (ALVIM, 2009). Infelizmente, para o caso do TNT essa prática não é possível, uma vez que estudos anteriores mostram que todos os átomos componentes da molécula de TNT são interagentes com a superfície de MgO (MILETIC, 2003; STREET, 1996).

O impacto desses problemas é visto no tempo final de cálculo. Os cálculos apenas para a otimização da superfície de MgO com 3 camadas (2 fixas e 1 relaxada), sem processo de adsorção, por exemplo, levaram em torno de 6 dias. Devemos notar que como são 50 átomos por camada, neste caso temos 150

átomos, e este tempo de cálculo remete apenas ao cálculo de otimização da superfície livre.

Os cálculos dos sistemas completos (superfície + molécula) foram feitos em duas etapas. Na primeira delas a molécula foi relaxada sobre a superfície de MgO contendo somente duas camadas atômicas, ambas fixas. Esse artifício foi proposto para avaliarmos o impacto de uma terceira camada de MgO relaxada nos cálculos. Também se objetivava com isso, reduzir o tempo computacional, uma vez que relaxando a molécula sobre duas camadas rígidas, as deformações mais expressivas da molécula ocorreriam nesta etapa.

Estes processos foram extremamente lentos e trabalhosos. Mesmo com os melhores recursos computacionais disponíveis (máquinas com até duplo hexa-core e 24Gb de memória), os cálculos por diversas vezes cessavam, e em quase a totalidade dos casos sem motivos aparentes. Demorou-se para descobrir que o custo de memória necessário para realizar tais cálculos fosse tão alto. Para as otimizações da adsorção da molécula de TNT sobre MgO com apenas duas camadas rígidas, eram consumidos em média 8 Gigabytes de memória RAM. O tempo médio desses cálculos foi em torno de 7 dias. Já para os sistemas contendo MgO com as 3 camadas, o consumo de memória das máquinas por diversas vezes ultrapassou 16 Gb. Quanto ao tempo de execução dessas otimizações, chegou a 15 dias.

### 3.10 RECURSOS COMPUTACIONAIS EMPREGADOS

O Laboratório de Química Teórica e Computacional do IME conta atualmente com um cluster rodando em paralelo com 12 máquinas. Destas, cinco estão equipadas com duplo processador Xeon quad-core, com cada nó podendo chegar a 2,6 GHz de velocidade de processamento e até 16 Gb de memória (algumas delas contam com o recurso “hyper-treading” simulando um duplo core de 8 núcleos em cada máquina, resultando ao final em 16 processadores), três contam com processador Opteron de aproximadamente 2 GHz e memória de 8 Gb, três máquinas com os novos processadores Pentium I7, que também contam com o

recurso “hyper-treading” simulando assim um core de 8 núcleos cada máquina, e por fim, há uma equipada com um processador Xeon quad 2,1Ghz e 8Gb de memória. Para a realização dos cálculos contidos neste trabalho, contamos ainda com 2 máquinas equipadas com duplo processador Xeon hexa-core e 24 Gb de memória, estas situadas na UFRJ e gentilmente cedidas pelo Prof. Marco Antonio Chaer Nascimento.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 4.1 CÁLCULOS REALIZADOS E SUAS RESPECTIVAS POSIÇÕES.

Foi investigada a influência das posições em que a molécula de TNT se encontrava sobre o MgO no valor da energia de adsorção com o objetivo de obter a conformação mais estável. Para isso, a molécula de TNT foi adsorvida sobre a superfície de MgO em 5 posições diferentes, a saber:

Posição 0: Molécula de TNT “em pé” (upright) sobre a superfície de MgO;

Posição 1: Molécula de TNT deitada sobre a superfície de MgO, em uma certa posição tal que os átomos de oxigênio de dois grupos nitro da molécula ficassem sobre átomos de magnésio da superfície de MgO;

Posição 2: Molécula de TNT deitada rotacionada em  $30^\circ$ , com relação à anterior;

Posição 3: Molécula de TNT deitada rotacionada em  $60^\circ$ , com relação à molécula da posição 1;

Posição 4: Molécula de TNT deitada em outra posição, tal que os átomos de oxigênio de um grupo nitro da molécula ficassem sobre átomos de magnésio da superfície de MgO.

Todos os cálculos sobre a superfície de MgO foram realizados em duas etapas:

1) primeiramente, realizamos a otimização da geometria da molécula de TNT sobre o MgO contendo apenas duas camadas atômicas, ambas congeladas e não otimizadas.

2) após essa etapa, partimos para a otimização da molécula de TNT agora sobre o MgO com três camadas atômicas, sendo que a camada superior (primeira camada) também foi otimizada enquanto as outras duas foram mantidas em suas posições de equilíbrio.

A justificativa para tal fato foi reduzir os custos computacionais para a otimização da molécula sobre o MgO com três camadas e verificar o impacto na energia final da superfície com duas camadas congeladas e posteriormente com três camadas, sendo duas congeladas. A necessidade de se ter uma camada otimizada torna a simulação mais próxima da realidade, pois esta primeira camada é a que sofrerá

diretamente as mudanças estruturais devido ao processo de adsorção, seja ele físico ou químico (HENRICH, 1994). A posterior análise da diferença da presença dessa terceira camada otimizada é especialmente válida, uma vez que caso a presença dessa camada não seja de importância comprovada, esta informação poderia reduzir drasticamente os custos computacionais em trabalhos futuros.

## 4.2 ANÁLISE CONFORMACIONAL DA SUPERFÍCIE DE MgO E DA MOLÉCULA DE TNT EM SEPARADO

### 4.2.1 SUPERFÍCIE DE MgO (001)

O primeiro passo para se construir um modelo adequado da superfície de MgO (001), capaz de atender aos cálculos propostos, foi a construção de supercélulas baseadas na célula unitária do MgO. A célula unitária do MgO tem o formato cúbico FIG 4. Dependendo do cálculo realizado, foi ajustada uma camada de vácuo, variando de 15 a 20 Angstroms (FIG 4 a)) e uma super-célula de dimensões 5x5 (FIG. 4 b)). A camada de vácuo é grande o suficiente para que não haja interações entre as camadas atômicas quando estas forem replicadas nos eixos de simetria translacional (de acordo com a metodologia de condições de contorno periódicas). Dependendo da posição da molécula, a camada de vácuo pode ser maior; por exemplo, para o cálculo realizado com o TNT em pé sobre a superfície de MgO o tamanho da camada de vácuo foi de 20 Angstroms; para todos os outros cálculos este tamanho foi fixado em 15 Angstroms. Testes foram realizados variando o tamanho da supercélula que iria abrigar a molécula de TNT para se realizar os cálculos propostos. Verificou-se que esta supercélula 5x5 construída mantém as réplicas das moléculas de TNT, depositadas sobre a superfície, afastadas umas das outras o suficiente para que as energias de interações dipolares e de dipolo induzido sejam muito pequenas, e possam ser desconsideradas.

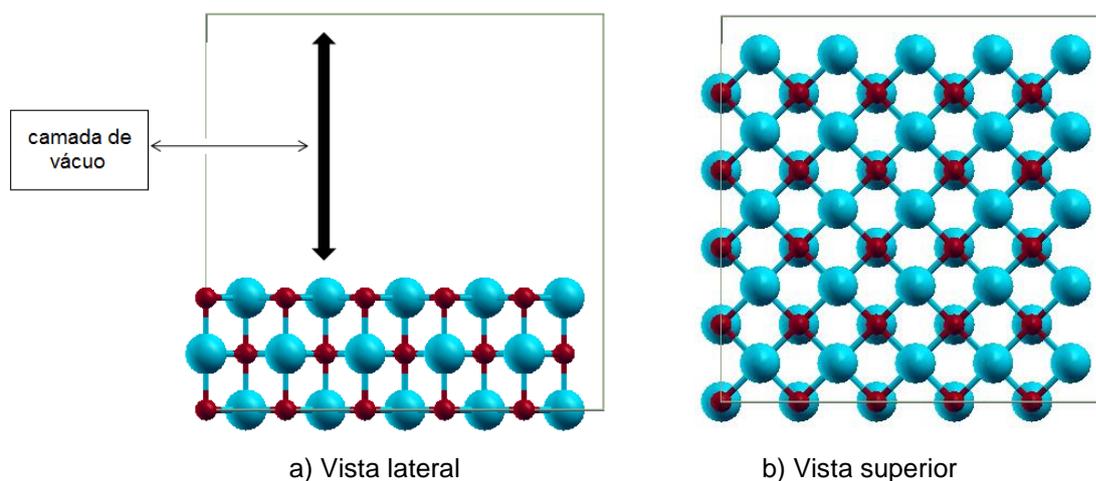


FIG. 4 Superfície de MgO (001) gerada com: a) respectiva camada de vácuo e b) supercélula de dimensões 5x5.

A TAB. 3 abaixo compara os parâmetros de rede otimizados utilizados neste trabalho com outro trabalho usando um cluster (de 36 átomos) de MgO (MILETIC, 2003) e com o seu valor experimental. O valor final obtido está condizente com o experimental, visto que o maior desvio apresentado ficou muito abaixo de 1%.

TAB. 3 Comparação dos parâmetros de rede para o bulk de MgO.

|                   | Parâmetro de rede do MgO | Diferença dos parâmetros (em %) |
|-------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Presente trabalho | 2,103 <i>Angstroms</i>   |                                 |
| Experimental      | 2,108 <i>Angstroms</i>   | 0,218                           |
| (MILETIC, 2003)   | 2,106 <i>Angstroms</i>   | 0,099                           |

Devemos lembrar ainda que, para as simulações feitas neste trabalho, a superfície foi modelada de uma forma idealizada perfeita, não contendo defeitos em sua estrutura, sendo lisa e plana.

#### 4.2.2. MOLÉCULA DE TNT

A estrutura da molécula de TNT isolada foi otimizada e, conseqüentemente, obtida sua energia final total. Para essa otimização foram estabelecidas as mesmas condições da supercélula utilizada na construção do sistema contendo também a superfície de MgO (001), ou seja mesmos parâmetros de vácuo (15 a 20 Å).

A molécula de TNT, depois de otimizada, tendeu a ficar praticamente planar, apenas com seus hidrogênios do grupo metila visivelmente fora do plano. A FIG. 5 abaixo também mostra a nomenclatura adotada a partir de agora para os átomos da molécula de TNT. Essa nomenclatura foi adotada numerando os carbonos a partir do único carbono fora do anel benzênico, ou seja, pertencente ao grupo metila, e a partir deste, em sentido horário os outros carbonos foram rotulados. Cada elemento ligado ao respectivo carbono leva o mesmo rótulo; por exemplo, o nitrogênio ligado ao carbono C<sub>3</sub>, é chamado de N<sub>3</sub>. Conseqüentemente, os oxigênios ligados aos nitrogênios nos grupos nitro também levam o rótulo do respectivo carbono do anel, e ainda o rótulo “r” ou “l”, designando direita ou esquerda (com respeito à ligação CN), respectivamente.

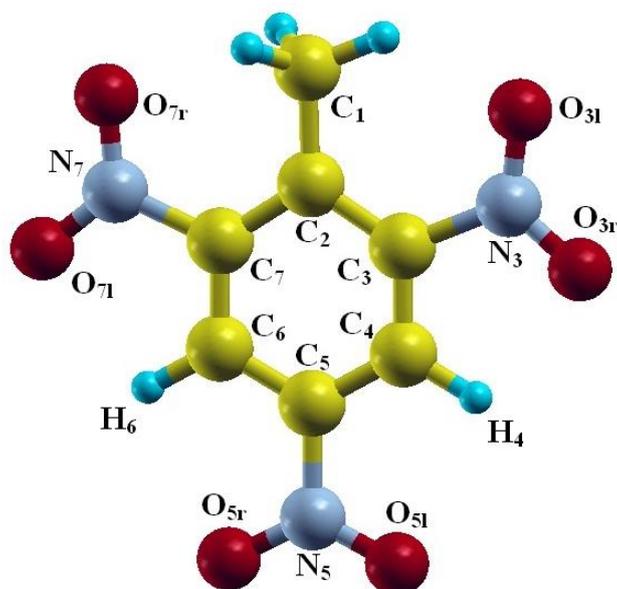


FIG. 5 Molécula de TNT otimizada e rotulada.

Essa molécula otimizada foi utilizada como geometria inicial em todos os cálculos de adsorção.

Após o processo de otimização da molécula de TNT isolada, percebemos que a molécula não ficou completamente simétrica, mas sua deformação foi muito pequena. As ligações C-C do anel benzênico não têm mesmo valor, mas apresentaram uma variação relativamente pequena, como visto a seguir.

Analisando o anel benzênico, temos a medida da maior e da menor ligação C-C e suas diferenças dadas por:

- maior ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> = 1,423 Å
- menor ligação C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> = 1,382 Å

a diferença entre estas ligações é de 0,041 Å. É importante ressaltar que as maiores ligações são as dos carbonos ligados diretamente ao carbono C<sub>2</sub>, este ligado ao carbono do grupo metila (C<sub>1</sub>) e à medida que se afastam deste grupo metila, as ligações ficam menores. Ou seja, existe uma contribuição do grupo metila para a quebra de simetria completa da molécula e isso é visto nas diferenças das ligações. Este grupo metila tende a influenciar a molécula de uma forma muito sutil, devido à sua massa e à sua fraca interação eletrônica, uma vez que estudos mostram que realmente a interação mais efetiva dos átomos presentes na molécula de TNT se dá através dos átomos do grupo nitro, o que discutiremos mais adiante.

Quando fazemos a análise das ligações C-N, temos o seguinte:

- maior ligação C<sub>7</sub>-N<sub>7</sub> = 1,514 Å
- menor ligação C<sub>5</sub>-N<sub>5</sub> = 1,482 Å

A diferença da maior para a menor ligação C-N da molécula é de 0,032 Å. Novamente, podemos associar essa diferença, mesmo que pequena, à presença do grupo metila na molécula.

Agora para as ligações N-O, temos:

- maior ligação N<sub>5</sub>-O<sub>5r</sub> = 1,238 Å
- menor ligação N<sub>3</sub>-O<sub>3l</sub> = 1,235 Å

a diferença para essas ligações é de 0,003 Å, e a média de todas as três ligações N-O da molécula é de 1,236 Å. Podemos julgar a presença do grupo metila como fator que influenciou para essas distorções, mesmo que mínimas, na molécula.

#### 4.3. ESQUEMA DAS VISTAS DAS GEOMETRIAS DOS CÁLCULOS

É possível visualizar os resultados em três dimensões (3D), ou seja, podemos visualizar o sistema de todos os ângulos possíveis. Como precisamos representar no papel o sistema em 2D de alguma forma, escolhemos um esquema de vistas para as geometrias e vamos segui-la durante a apresentação dos resultados.

Na FIG. 6 abaixo pode ser visto o esquema das vistas de uma forma clara. Devemos notar que a posição L1 e L1' são equivalentes, pois apenas resultam de um espelhamento. Então, iremos apresentar para cada sistema em questão um esquema de três figuras mostrando as posições "L1, L2 e L3", ou seja, duas laterais e uma superior.

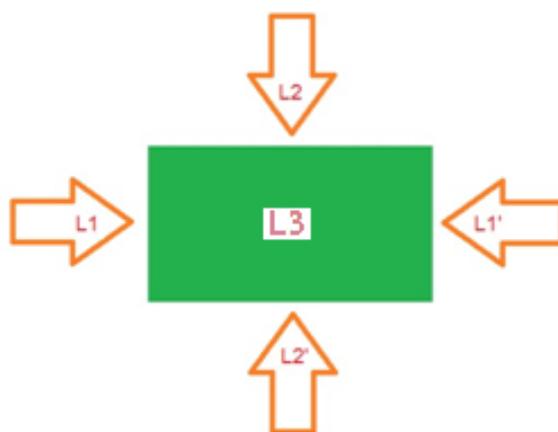


FIG. 6 Diferentes vistas para o sistema.

A justificativa para apresentar os resultados é que:

- existem nos cálculos de otimização de geometria torcionamentos diferentes e independentes nos três grupos nitro da molécula, assim como do próprio anel da molécula em si, que podem apenas ser notados para diferentes vistas geometria;
- para os cálculos da diferença de carga eletrônica, existem regiões onde há uma aparente indicação de estarem, em um primeiro momento, superpostas, mas com diferentes vistas pode-se notar uma separação relativa das nuvens eletrônicas.

#### 4.4 CÁLCULOS DE ADSORÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM DUAS CAMADAS

Uma vez obtida a conformação estrutural do TNT otimizado livre, passamos a analisar o seu processo de adsorção sobre MgO (001). Como mencionado, a primeira etapa dos cálculos foi realizada otimizando a molécula de TNT sobre MgO com duas camadas fixas.

Resulta, então, efeitos diferentes para cada posição relativa da molécula sobre a superfície de MgO (lembrando que nessa etapa, a superfície não sofreu nenhuma alteração nas suas posições atômicas). Vamos representar nessa parte do processo apenas os cálculos nas posições “1,2 e 3”, uma vez que essa etapa serve apenas de comparação com a etapa seguinte (adsorção sobre MgO com 3 camadas, uma relaxada) e otimização relativa da molécula.

A otimização de geometria para o cálculo da adsorção do TNT na posição 0 (em pé) não levou a nenhuma mudança significativa na geometria da molécula. Esta apenas convergiu para uma posição diferenciada com relação ao eixo “z” do sistema, ou seja, a molécula se afastou da superfície sem sofrer deformações, indicando que neste caso sua interação com a superfície foi muito pequena. Podemos dizer que nesse caso a molécula sofreu apenas uma repulsão eletrostática pelo efeito da superfície, mas não alterou em nada sua geometria (as alterações foram da ordem de  $10^{-5}$  Å). Essa repulsão foi constatada uma vez que a distância em que a molécula foi colocada da superfície foi aumentada, ou seja, a molécula foi depositada sobre a superfície a uma distância de 2.3 Å, e ao final da sua otimização essa distância convergiu para 3.4 Å. Neste caso da molécula na posição 0, apenas alguns átomos da sua estrutura interagem com a superfície de forma efetiva. O grupo que faz esse tipo de interação é evidentemente o grupo mais próximo à própria superfície, no caso, um grupo nitro.

#### 4.4.1 OTIMIZAÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM DUAS CAMADAS: POSIÇÃO 1:

Nesta etapa, é apresentada a otimização da molécula de TNT sobre o MgO com duas camadas fixas. A molécula foi depositada sobre a superfície de MgO a uma distância de 2.1 Å, e ao final do processo de otimização, a molécula convergiu para uma distância de 3.1 Å (estas distâncias se referem ao átomo da molécula mais próximo à superfície). A posição aqui adotada é a primeira posição da molécula de TNT deitada sobre a superfície de MgO sem rotação, e esta posição servirá como base para as próximas posições relativas da molécula sobre a superfície do óxido. A FIG. 7 abaixo mostra então as três vistas do sistema adsorvido na posição 1, nas quais podemos analisar a geometria final do sistema convergido.

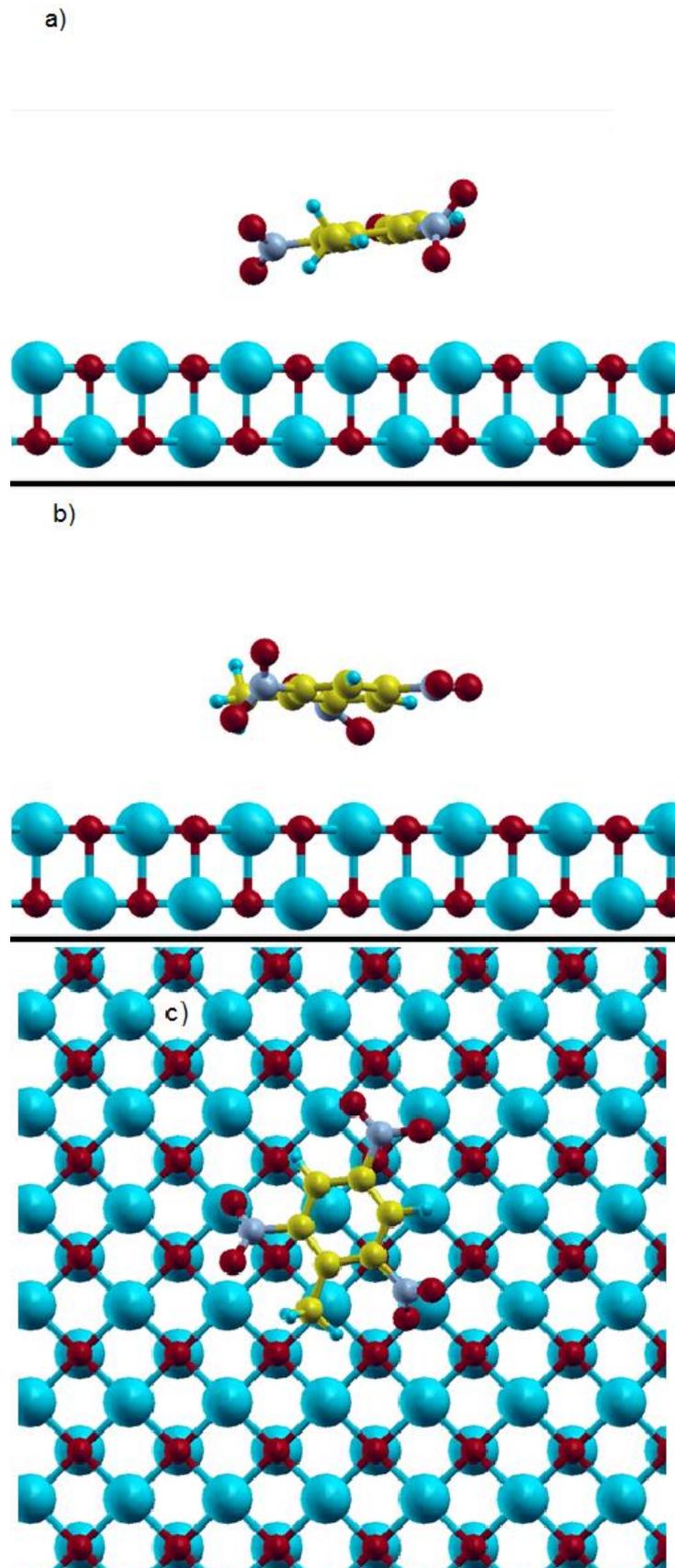


FIG. 7 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 1 com MgO contendo duas camadas.

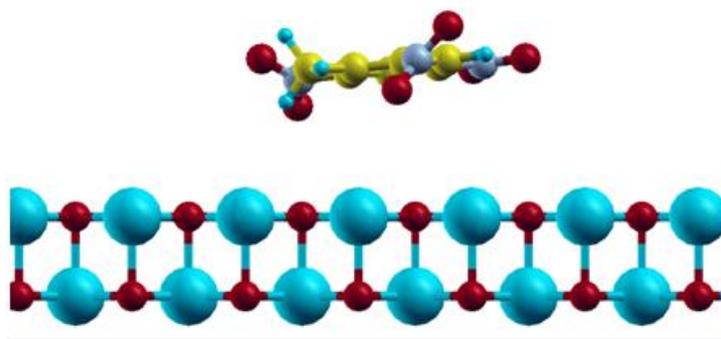
Verifica-se uma notável deformação da molécula de TNT quando em contato com a superfície de MgO [FIG. 7 a) e b)]; mesmo sem relaxamento, o efeito da superfície foi considerável. Nota-se que os grupos nitro da molécula sofrem diferentes deformações dependendo da sua afinidade com os sítios da superfície. Estes grupos nitro são ditos “sacadores de elétrons”, pois são muito eletronegativos e conseguem atrair os elétrons tanto do anel da molécula quanto da superfície para uma região mais próxima à sua área de abrangência eletrostática. A maior parte da interação se dá através dos átomos de oxigênio da molécula de TNT, que são atraídos pelos sítios ácidos da superfície ( $Mg^{+2}$ ), ao mesmo tempo que são repelidos pelos sítios básicos ( $O^{-2}$ ) [FIG. 7 c)]. Neste caso, o anel benzênico também sofre um leve torçionamento, uma vez que o anel também interage com a superfície de MgO devido à sua grande nuvem eletrônica. Além do torçionamento, se nota uma inclinação também sutil do anel com relação à superfície, denotando toda a interação desta molécula nessa exata posição sobre a superfície. Até mesmo o grupo metila ( $CH_3$ ) sofreu um torçionamento final, o que também contribuiu para a modificação estrutural final da molécula.

#### 4.4.2 OTIMIZAÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM DUAS CAMADAS: POSIÇÃO 2:

Agora se estuda a interação da molécula de TNT com a superfície de MgO com duas camadas fixas para a posição inicial 2. A ideia é partir da posição anterior (posição 1), apenas rotacionando a molécula em  $30^\circ$ , e assim analisar a estrutura final e o impacto energético da contribuição da posição relativa da molécula sobre a superfície. A molécula foi depositada sobre a superfície de MgO a uma distância de 2.2 Å, e ao final do processo de otimização a molécula se encontrava a uma distância de 3.3 Å. Basicamente, as três posições de adsorção da molécula de TNT aqui analisadas (posição 1, 2 e 3) apresentaram uma diferença equiparável na distância “z” da molécula com relação à superfície, uma vez que as interações são de mesma natureza; o que diferencia de fato é a interação direta dos átomos de oxigênio da molécula com os sítios ácidos e básicos da superfície. Evidentemente que a contribuição eletrônica do anel também é muito importante, uma vez que o

comportamento da adsorção do benzeno deve ser dependente da orientação e posição do mesmo com relação à superfície de MgO (STREET, 1996). A FIG. 8 abaixo mostra as três vistas do sistema adsorvido para a molécula adsorvida na posição 2.

a)



b)

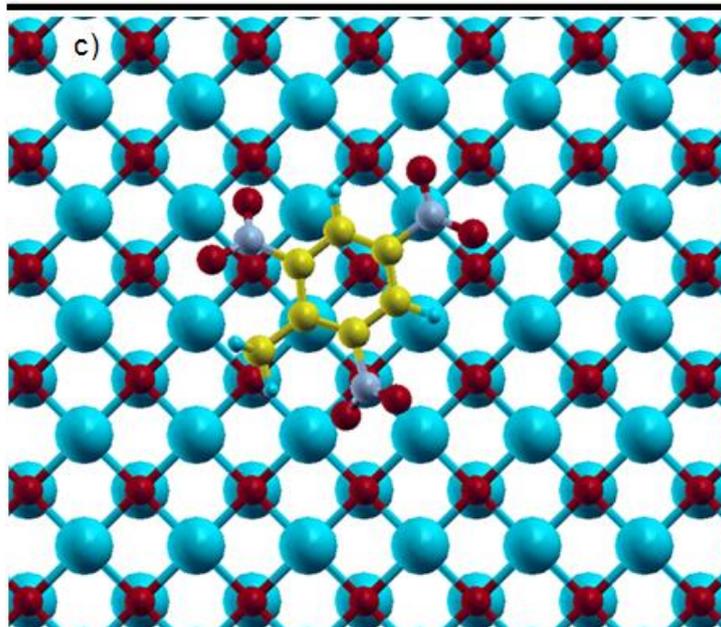
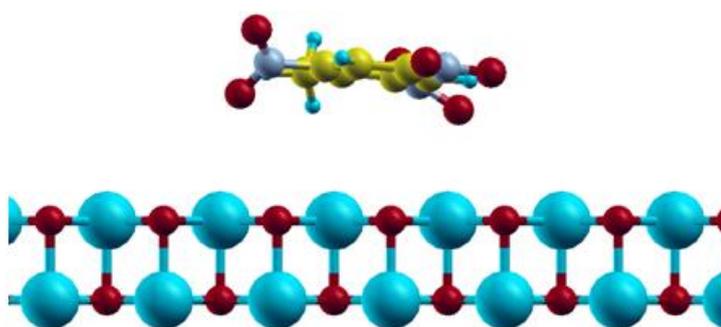


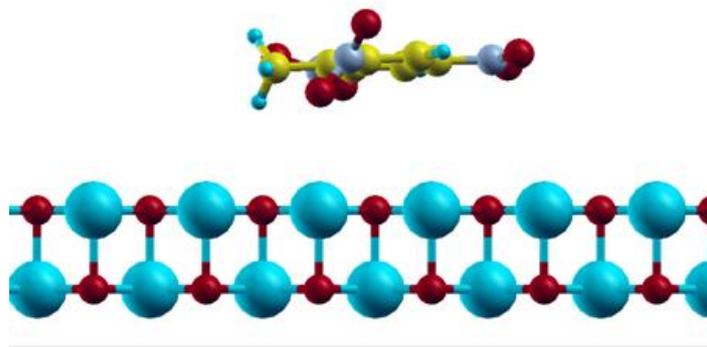
FIG. 8 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 2 com MgO contendo duas camadas.

Neste caso, verificamos que a interação foi menor devido à menor deformação da molécula (isto será comprovado posteriormente ao se analisar as energias finais dos sistemas), uma vez que o anel benzênico em si praticamente não sofreu inclinação com respeito ao plano da superfície, apenas uma leve deformação angular entre seus átomos componentes. Verifica-se novamente neste caso uma maior interação da molécula com a superfície por parte dos seus grupos nitro [FIG. 8 a) e b)], que sofreu a atração ou repulsão eletrostática por parte dos sítios ácidos e básicos da superfície de MgO, como visto na FIG. 6 c). O próprio grupo metila, neste caso, também não sofreu alteração considerável.

#### 4.4.3. OTIMIZAÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM DUAS CAMADAS: POSIÇÃO 3:

Por fim, analisamos o comportamento da molécula de TNT sendo adsorvida na posição 3 sobre a superfície de MgO (001). Para este caso, a molécula originalmente na posição 1 foi rotacionada em  $60^\circ$ , e com isso se fez a análise da influência dessa posição com relação à otimização do processo e o seu impacto na energia. A molécula em questão foi depositada sobre a superfície de MgO a uma distância de 2.1 Å, e ao final do processo de otimização, a molécula se encontrava a uma distância de 3.2 Å. A FIG. 9 mostra essa otimização.

a)



b)

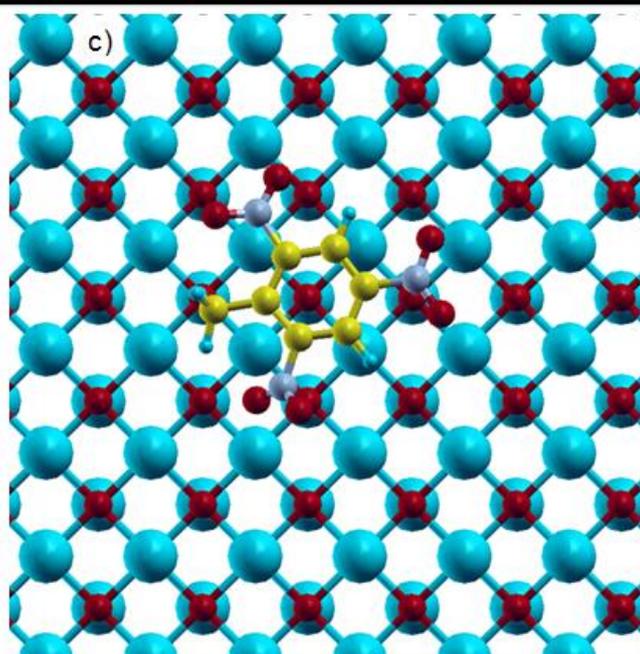
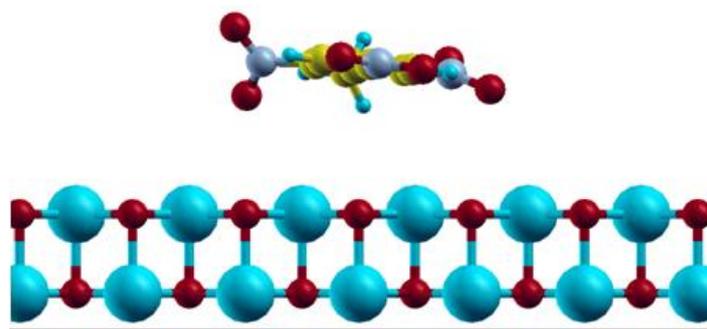


FIG. 9 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 3 com MgO contendo duas camadas.

Neste ultimo caso, verificamos que a interação aconteceu de uma maneira mais fraca do que nos outros dois, provavelmente por sua posição relativa não ser muito favorável. Percebe-se pontos de repulsão eletrostática entre a superfície e os grupos nitro da molécula [FIG. 9 c)]. Da mesma forma, percebe-se uma deformação muito pequena no plano do anel. E novamente, como era de se esperar, as maiores interações e deformações acontecem exatamente nos grupos nitro da molécula [FIG. 9 a) e b)]. Novamente, o grupo metila sofreu uma deformação praticamente inexpressiva.

Com relação a todos os cinco cálculos realizados (posições 0 a 4), foram obtidas as suas energias eletrônicas finais do sistema adsorvido (essa energia representa apenas a contribuição eletrônica total do sistema). A FIG. 10 abaixo mostra, em ordem crescente, as energias relativas dos sistemas adsorvidos; a configuração mais estável foi tomada como zero de energia.

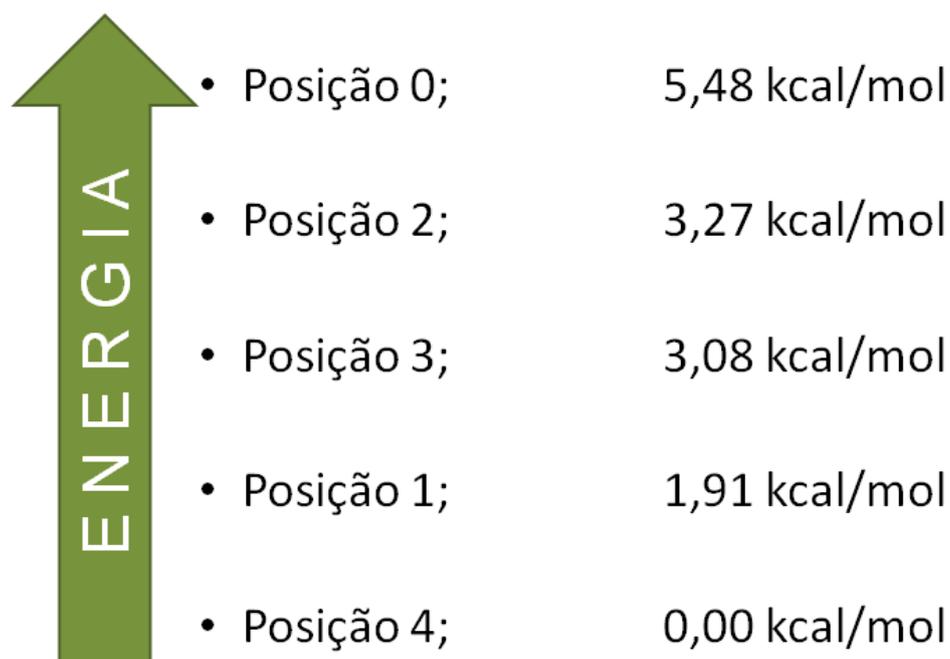


FIG. 10 Diferença de energia dos sistemas adsorvidos sobre MgO com duas camadas.

Verificamos que para duas camadas fixas, a molécula adsorvida na posição 4 foi a mais estável. Cabe destacar as variações de energia em todos os casos foram muito pequenas entre si, sendo expressiva a diferença somente com respeito à posição 0.

É importante notar que nessa primeira parte das simulações, os átomos da superfície foram mantidos fixos, para diminuir o tempo computacional de relaxação da molécula assim como para servir de comparação quando colocarmos uma camada adicional de MgO relaxada. Quando na presença de uma superfície contendo uma camada superficial que sofre alterações em suas posições e especialmente em sua estrutura eletrônica, situação mais próxima da realidade, a interação da molécula de TNT pode se dar de uma maneira diferente. É exatamente este comportamento que buscamos investigar.

#### 4.5. CÁLCULOS DE ADSORÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM TRÊS CAMADAS

O processo agora consiste em adicionar uma nova camada de MgO ao sistema, e com isso fazer com que a camada superior, que irá interagir diretamente com o TNT, seja também otimizada. O posicionamento adotado para a molécula de TNT sobre a superfície será idêntica aos dos cálculos anteriores. A idéia é adicionar uma camada de MgO “abaixo” das previamente existentes e fazer com que a camada superior possa sofrer otimização.

Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer (onde os elétrons se ajustam quase que instantaneamente às alterações das posições nucleares) já descrita anteriormente, se espera que o fato dos átomos da primeira camada da superfície poderem se mover implique em uma diferente interação eletrônica do sistema como um todo. Assim, será possível analisar diretamente a questão de se ter uma camada adicional de átomos na superfície relaxada, e seu impacto na energia final do sistema.

##### 4.5.1. OTIMIZAÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM TRÊS CAMADAS: POSIÇÃO 0:

A otimização de geometria para o cálculo da adsorção do TNT na posição 0, novamente não obteve nenhuma mudança significativa na geometria da molécula. O

impacto, assim como no caso para o MgO com duas camadas, foi uma diferença na sua posição com relação à altura relativa para com a superfície. A repulsão eletrostática pelo efeito da presença da superfície nesse caso foi um pouco maior, uma vez que a molécula foi colocada a uma distância de 2.1 Å e ao final da otimização sua altura relativa estava em 3.5 Å. A FIG. 11 abaixo nos mostra como ficou o resultado dessa otimização.

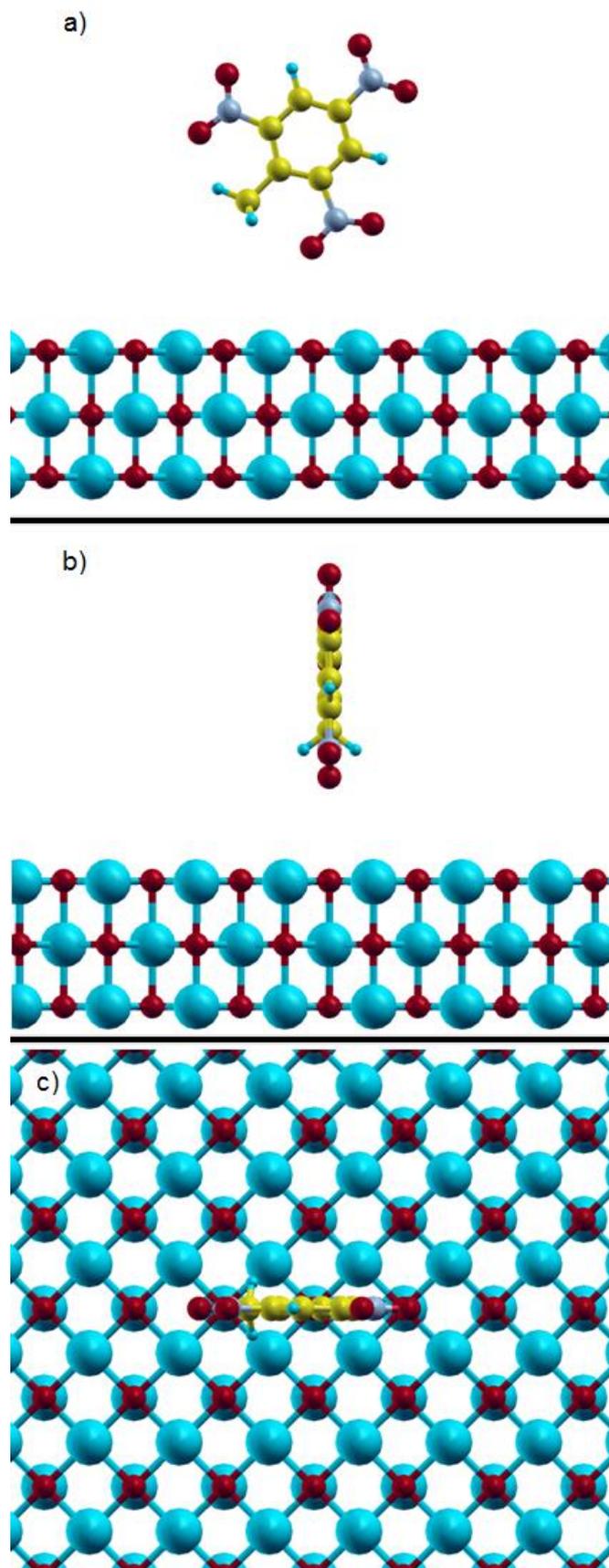


FIG.11 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição "0" com MgO contendo três camadas, uma relaxada.

Assim como para o cálculo anterior com duas camadas fixas, apenas alguns átomos da sua estrutura interagiram com a superfície de forma efetiva. O grupo que fez esse tipo de interação foi o grupo nitro situado mais próximo à superfície. Mesmo tendo a presença de uma terceira camada de superfície que pudesse sofrer otimização, a molécula teve uma interação muito fraca com a mesma. Notamos que houve um pequeno reposicionamento lateral da molécula. Possivelmente esse reposicionamento foi devido a uma pequena influência do grupo metila que está próximo a esse grupamento nitro, e que neste caso interagiu fracamente com a superfície.

Também podemos notar que a molécula manteve sua estrutura praticamente inalterada, mantendo sua planaridade e sem sofrer torção em qualquer grupamento químico presente. Podemos dizer então que, neste caso, a molécula sofreu uma maior repulsão eletrostática pelo efeito da superfície, mas sua geometria não foi alterada. Cabe mencionar que as alterações na geometria da molécula foram da ordem de  $10^{-4}$  Å, muito pequenas; apesar disto, elas foram uma ordem de grandeza superior às alterações sofridas sem a presença da terceira camada relaxada de MgO. No caso da estrutura eletrônica, as modificações são importantes, como será discutido adiante.

#### 4.5.2 OTIMIZAÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM TRÊS CAMADAS: POSIÇÃO 1:

Partindo agora para a otimização da molécula de TNT sobre o MgO com três camadas, uma relaxada, na posição 1 temos um processo praticamente idêntico ao sofrido pela molécula quando otimizada sobre duas camadas. A FIG. 12 abaixo mostra a conformação do sistema convergido.

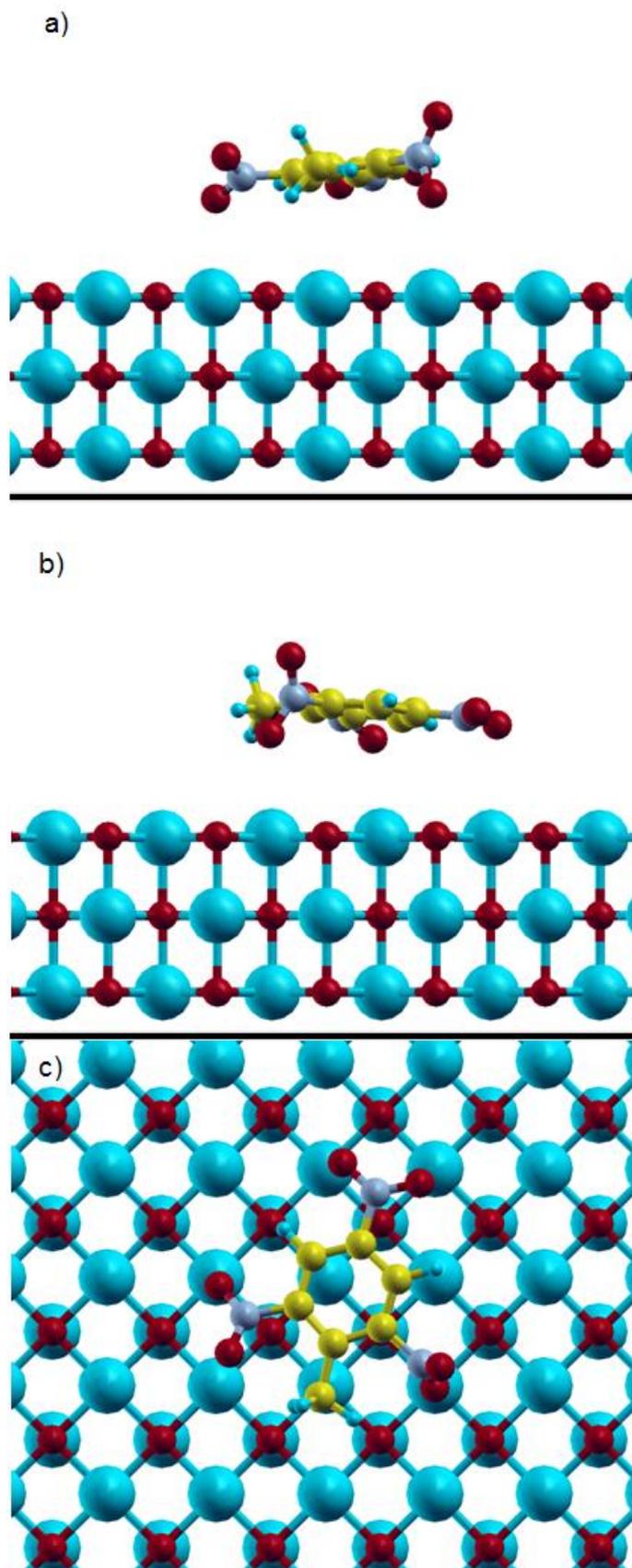


FIG. 12 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 1 com MgO contendo três camadas, uma relaxada.

Quando comparamos a adsorção sobre MgO com duas e três camadas notamos que a deformação da molécula foi bem parecida para a adsorção da molécula de TNT na posição 1. Neste caso, a molécula tendeu a se manter mais planar do que antes, retomando essa característica geométrica do anel benzênico. Em contrapartida, as torções angulares (ou simplesmente “torcionamentos”) dos grupos nitro da molécula foram maiores aqui do que com duas camadas, mostrando assim uma maior interação desses grupos com os sítios ácidos e básicos da superfície. O grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) também tendeu a voltar para a posição original que se encontrava na molécula livre otimizada, o que indica que a molécula estaria adquirindo uma estrutura mais estável, similar a estrutura da molécula isolada.

#### 4.5.3 OTIMIZAÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM TRÊS CAMADAS: POSIÇÃO 2:

Para a molécula na posição 2 adsorvida sobre a superfície de MgO com três camadas há novamente um processo de convergência muito parecido com o caso de duas camadas. Lembrando apenas que a idéia é executar essa etapa do cálculo partindo da otimização previamente realizada quando a superfície era composta apenas de duas camadas rígidas. A FIG. 13 mostra como ficou o resultado para esse sistema adsorvido.

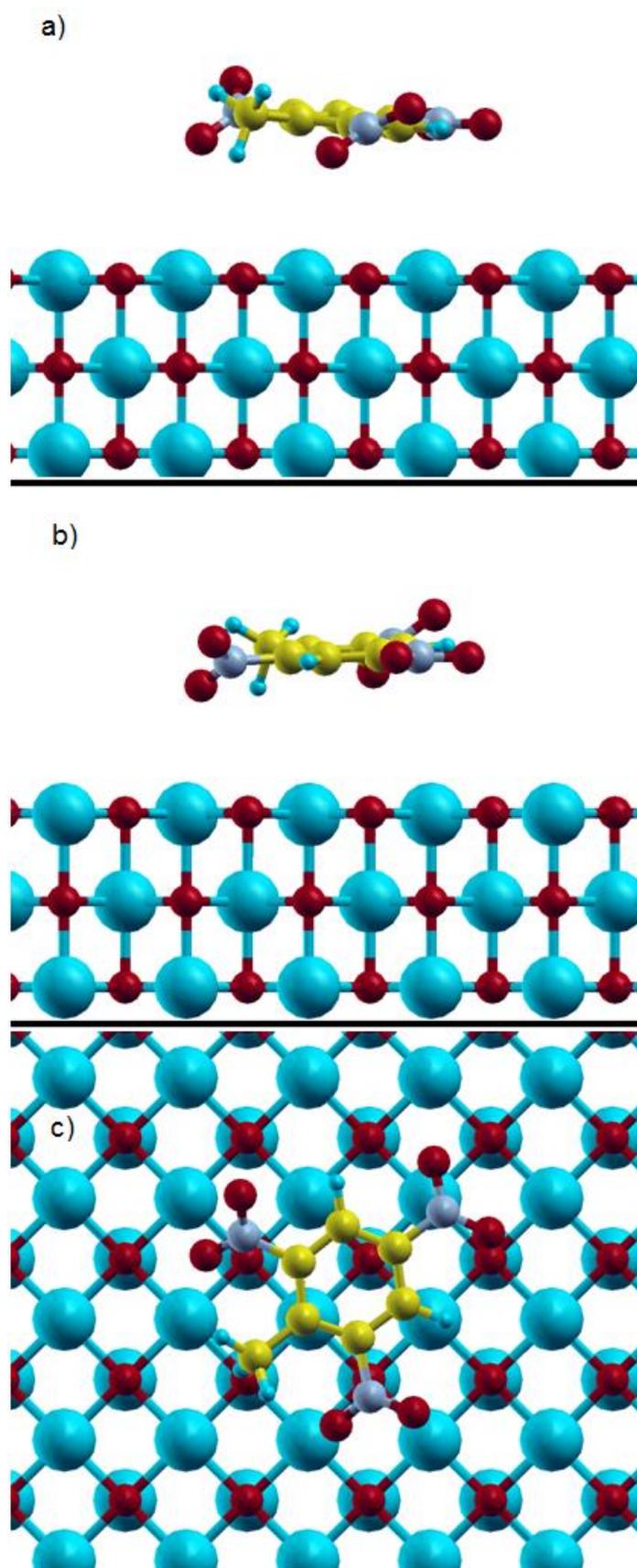


FIG. 13 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 2 com MgO contendo três camadas, uma relaxada.

Neste caso, pode se dizer que a diferença, do ponto de vista estrutural, foi um pouco mais relevante. Notamos que a molécula, além de tender manter a planaridade do anel, também manteve um maior paralelismo com a superfície, não ficando tão inclinada quando no processo com duas camadas apenas. Todos os grupos nitro tiveram um ângulo menor de deformação, comparado ao TNT livre, do que na situação anterior. Já para o grupo metila, as deformações foram consideráveis, uma vez que este apresenta ângulos completamente diferentes daqueles da molécula livre. Depois deste processo de rearranjo molecular, podemos notar que a presença da terceira camada da superfície otimizada foi especialmente relevante. Vamos continuar analisando o processo para os outros casos.

#### 4.5.4. OTIMIZAÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM TRÊS CAMADAS: POSIÇÃO 3:

Já nesta nova adsorção da molécula de TNT rotacionada em  $60^\circ$  sobre a superfície de MgO com três camadas, a molécula adquiriu um aspecto praticamente simétrico, explicado a seguir. Ficou patente a influência da camada adicional na superfície sobre a geometria final da molécula. A FIG. 14 mostra como ficou esse resultado.

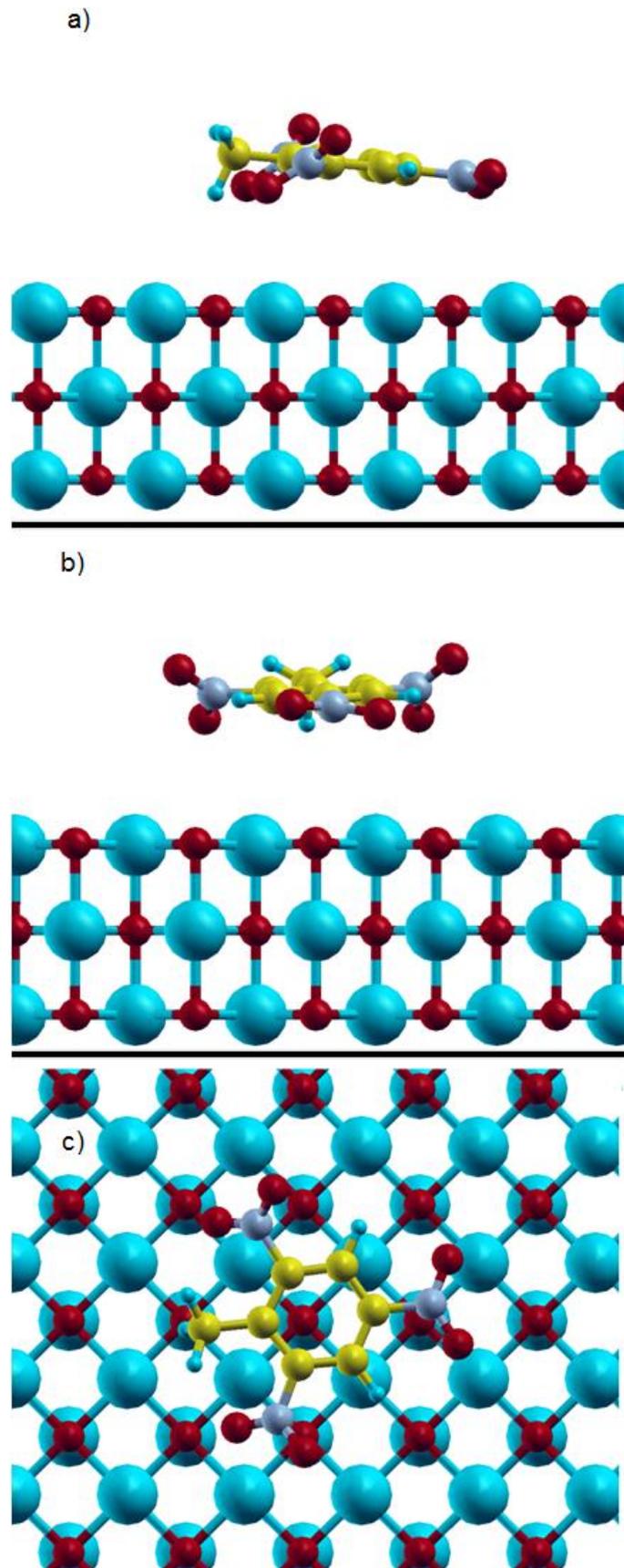


FIG. 14 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 3 com MgO contendo três camadas, uma relaxada.

Como já mencionado, no processo de convergência e minimização da energia a molécula de TNT resultou praticamente simétrica com relação ao posicionamento dos grupos nitro e angulações do anel benzênico. A molécula readquiriu geometria planar no anel benzênico, os dois grupos nitro mais próximos ao grupo metila ficaram praticamente simétricos entre si, inclusive sofrendo um torçionamento no mesmo sentido. Já o grupo nitro mais afastado do grupo metila tendeu a se manter também no plano do anel. Com relação ao mesmo processo de otimização, mas com MgO com duas camadas fixas, o grupo metila sofreu uma deformação bastante considerável, indicativo de uma maior interação deste grupo, logo da molécula, com a própria superfície agora com uma camada relaxada. Assim, a molécula saiu de uma condição de deformação completa para uma situação muito mais simétrica. Esta situação realmente mostra a influência da superfície relaxada sobre a molécula de TNT adsorvida.

Vale lembrar que para todas as posições, as distâncias foram relativamente as mesmas do processo de otimização com duas camadas fixas. As moléculas já otimizadas sobre a superfície de MgO foram colocadas novamente mais próximas da superfície para que pudéssemos analisar a interação eletrônica do sistema. As distâncias em que as moléculas foram depositadas sobre a superfície variaram de 2,1 a 2,3 Å, e as distâncias finais ficaram em torno de 3,3 Å. Lembrando que essas distâncias se referem sempre ao átomo da molécula mais próximo da superfície, ou seja, esse átomo base pode variar em cada sistema convergido.

#### 4.5.5. OTIMIZAÇÃO DO TNT SOBRE MgO COM TRÊS CAMADAS: POSIÇÃO 4:

Esse processo de otimização, para a posição 4, foi realizado da mesma forma que todos os outros. A molécula de TNT, quando depositada sobre a superfície de MgO com duas camadas, ao ser otimizada sofreu deformações e distorções em seus grupos nitro assim como no anel benzênico devido às atrações e repulsões eletrostáticas com os sítios ácidos e básicos da superfície. Do conjunto de moléculas depositadas sobre MgO contendo duas camadas fixas, este foi o sistema mais estável. Para a adsorção sobre MgO com três camadas, a molécula de TNT foi

depositada a uma distância de 2.2 Å, e após a otimização essa molécula convergiu para uma distância relativa de 3.2 Å. A partir da FIG. 15 abaixo, vamos analisar como este sistema se comportou na presença de uma terceira camada relaxada.

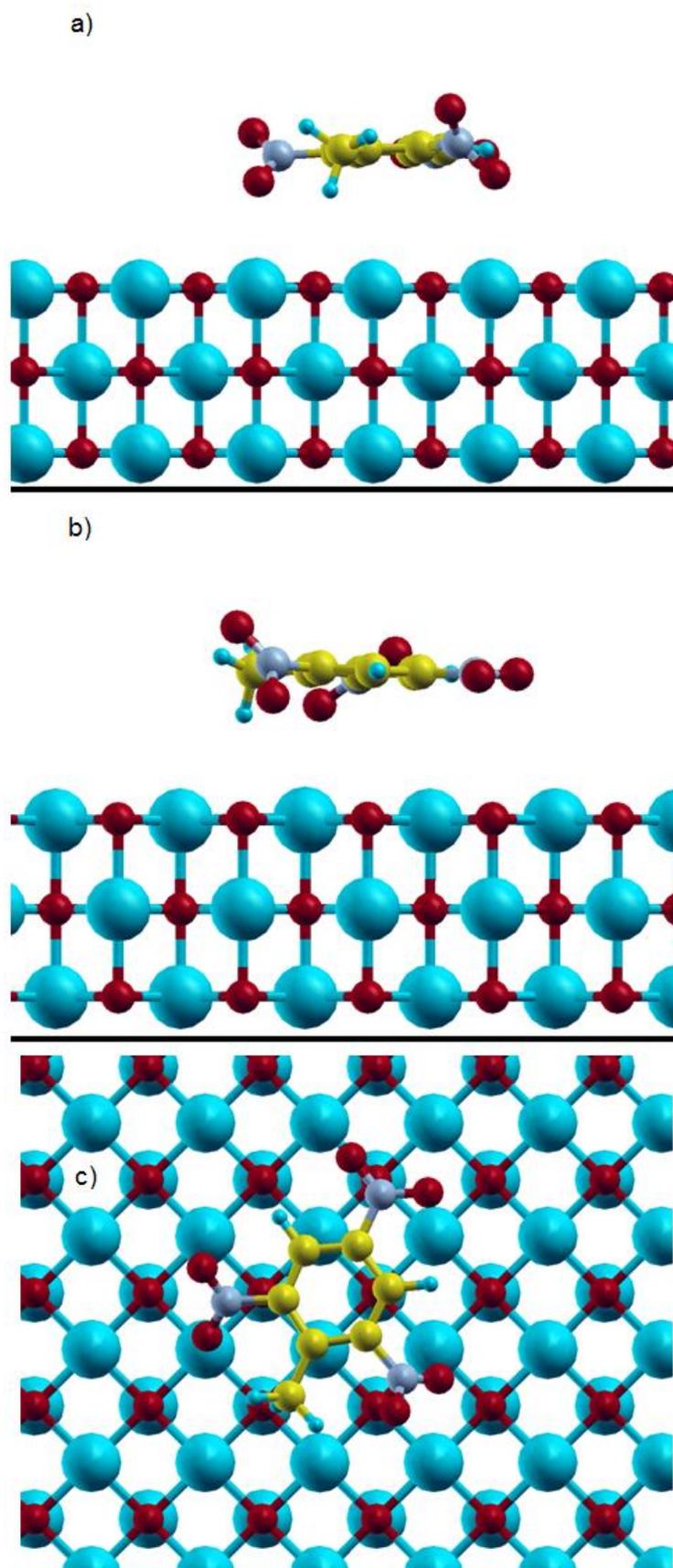


FIG. 15 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para o cálculo na posição 4 com MgO contendo três camadas, uma relaxada.

Após esse processo de otimização a molécula adquiriu um aspecto no qual o anel se encontra numa condição semi-planar, tendo sofrido leves deformações angulares. Os grupos nitro estão sob a ação das forças eletrostáticas exercidas pela presença da superfície, onde os oxigênios dos grupos respondem diretamente a uma atração exercida pelos sítios Mg ácidos. Da mesma forma, respondem repulsivamente quando se encontram sob a ação de sítios O básicos. O grupo metila ficou levemente fora do plano onde se encontrava originalmente. E a molécula como um todo sofreu uma leve inclinação sobre a superfície, não mais ficando paralela à mesma.

De uma maneira geral, pudemos notar que para todos os casos, quanto maior a interação do grupo nitro em questão com a superfície (significando maior deformação), maior eram as distâncias de ligação C-N. Da mesma forma, as ligações N-O também sofriam aumentos consideráveis, em torno de 20%.

Temos novamente, com relação a todos os cinco cálculos realizados, as energias relativas dos sistemas adsorvidos (FIG. 16).

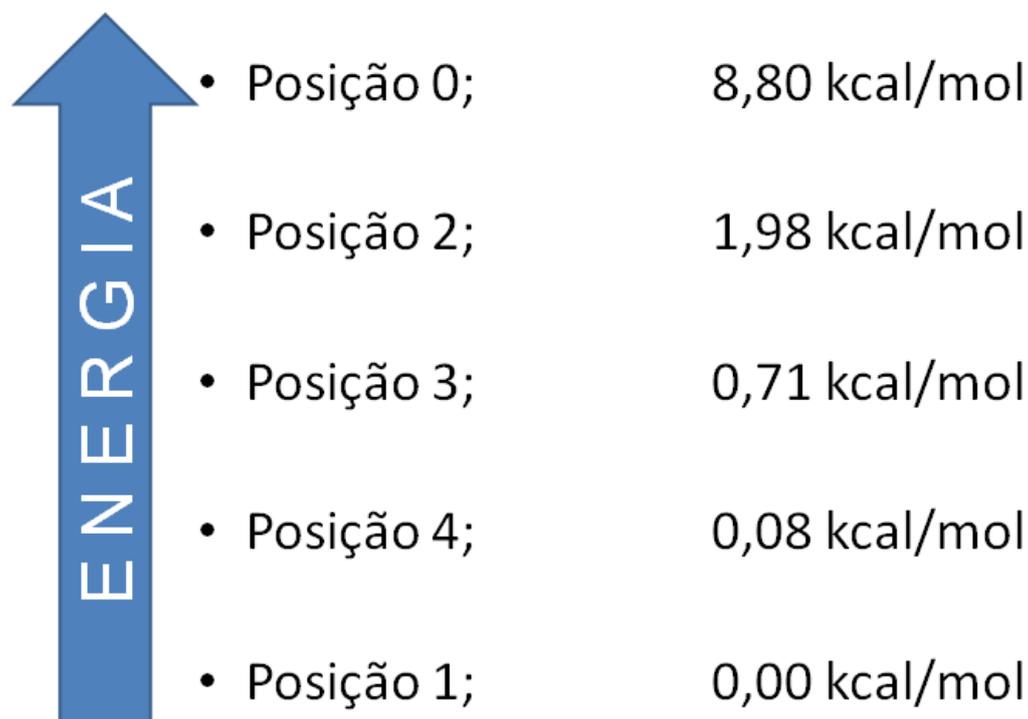


FIG. 16 Diferença de energia dos sistemas adsorvidos sobre MgO com três camadas, camada superficial relaxada.

Para os cálculos realizados com a superfície de MgO com duas camadas fixas, o sistema com a molécula adsorvida na posição 4 foi o mais estável. Por outro lado,

sob a influência de uma camada superficial adicional relaxada, a ordenação energética dos sistemas foi alterada. Isso mostra que a presença dessa camada relaxada efetivamente muda as geometrias convergidas dos sistemas, assim como suas energias relativas.

Se para duas camadas as diferenças de energia em todos os casos foram muito pequenas, agora para três camadas estas foram menores ainda, com exceção do caso para a molécula em pé (posição 0). Para o sistema na posição 0, nota-se que a energia foi relativamente maior do que a energia do sistema de menor energia (posição 4) aqui encontrado, podendo significar uma instabilidade desta posição com relação aos outros de menor energia.

A seguir, será feita uma análise das diferenças de cargas eletrônicas dos sistemas (apenas dos sistemas com MgO contendo 3 camadas), para entendermos melhor como se dá a interação eletrônica da molécula de TNT com a superfície de MgO.

#### 4.6. ANÁLISE DA DENSIDADE DE CARGA ELETRÔNICA DO TNT SOBRE MgO COM TRÊS CAMADAS

Essa etapa do trabalho foi feita por meio de cálculos de pós processamento, realizados a partir das geometrias convergidas dos 5 sistemas. Todos estes cálculos de pós-processamento foram realizados apenas para as moléculas adsorvidas sobre MgO contendo três camadas, foco principal da pesquisa. A metodologia adotada nesta etapa foi apresentada na Seção 3.6.

Esta análise de densidade de cargas permite analisar qual processo de adsorção ocorre nesses sistemas. Tanto as figuras das superposições das densidades de cargas quanto as energias de adsorção serão empregadas para se estudar tal processo. Ressalta-se que quando ocorre um afastamento da molécula depositada sobre a superfície acima da ordem da distância de ligação dos átomos da superfície, isto é um forte indicativo de que o processo de adsorção molecular é do tipo físico (NOVAIS, 2010). Isto será verificado.

Assim cada um dos processos apresentados será avaliado sob a ótica das diferenças de densidades de carga, visando identificar a modificação no comportamento eletrônico da superfície causada pela presença da molécula e vice-versa.

#### 4.6.1. DIFERENÇA DA DENSIDADE DE CARGA ELETRÔNICA: OTIMIZAÇÃO PARA O SISTEMA ADSORVIDO NA POSIÇÃO 0

As energias do sistema adsorvido no caso vertical foram maiores do que todos os outros sistemas nos quais a molécula se encontrava em uma posição horizontal sobre a superfície, com 2 e 3 camadas.

Testes foram feitos para a molécula adsorvida nessa mesma orientação (em pé sobre a superfície, com orientações diferentes), mas as energias dos sistemas foram praticamente as mesmas, e as deformações na molécula também foram quase nulas. Assim, utilizamos apenas uma configuração da molécula adsorvida nessa posição, que de acordo com os testes, foi a posição de menor energia encontrada. Outro fator que influenciou a decisão de se usar apenas uma orientação da molécula de TNT adsorvida nestas condições foram alguns cálculos em aglomerados realizados com a molécula também nessa posição. Estes cálculos, não apresentados nesta dissertação, convergiram para a molécula “deitada” sobre a superfície mostrando realmente que a condição da molécula estar na posição horizontal sobre a mesma seria uma condição de menor energia e conseqüentemente de maior estabilidade no modelo de aglomerado para o MgO. Os cálculos de aglomerado não foram aqui apresentados, pois os resultados não foram compatíveis com a metodologia de cálculos periódicos, indicativos de que a superfície modelada no cálculo de aglomerado poderia ser de tamanho deficiente; esta sofreu diversas deformações em sua estrutura, comprometendo assim toda a qualidade final do cálculo. Entretanto, foi possível termos uma idéia, mesmo utilizando uma metodologia diferente (cálculos de aglomerados) de que a geometria inicial da molécula em uma posição vertical sobre a superfície de MgO não é uma condição favorável para o processo de adsorção.

Agora, vamos analisar as diferenças de cargas eletrônicas da molécula adsorvida sobre a superfície de MgO com 3 camadas, uma relaxada, e posteriormente discutir a energia de adsorção deste sistema. A FIG. 17 abaixo mostra, em um esquema das vistas exatamente igual aos anteriores, a superposição das nuvens eletrônicas da molécula sobre a superfície.

A nuvem azul nas figuras denota regiões de acúmulo de carga negativa, já a nuvem vermelha representa a depleção eletrônica do sistema.

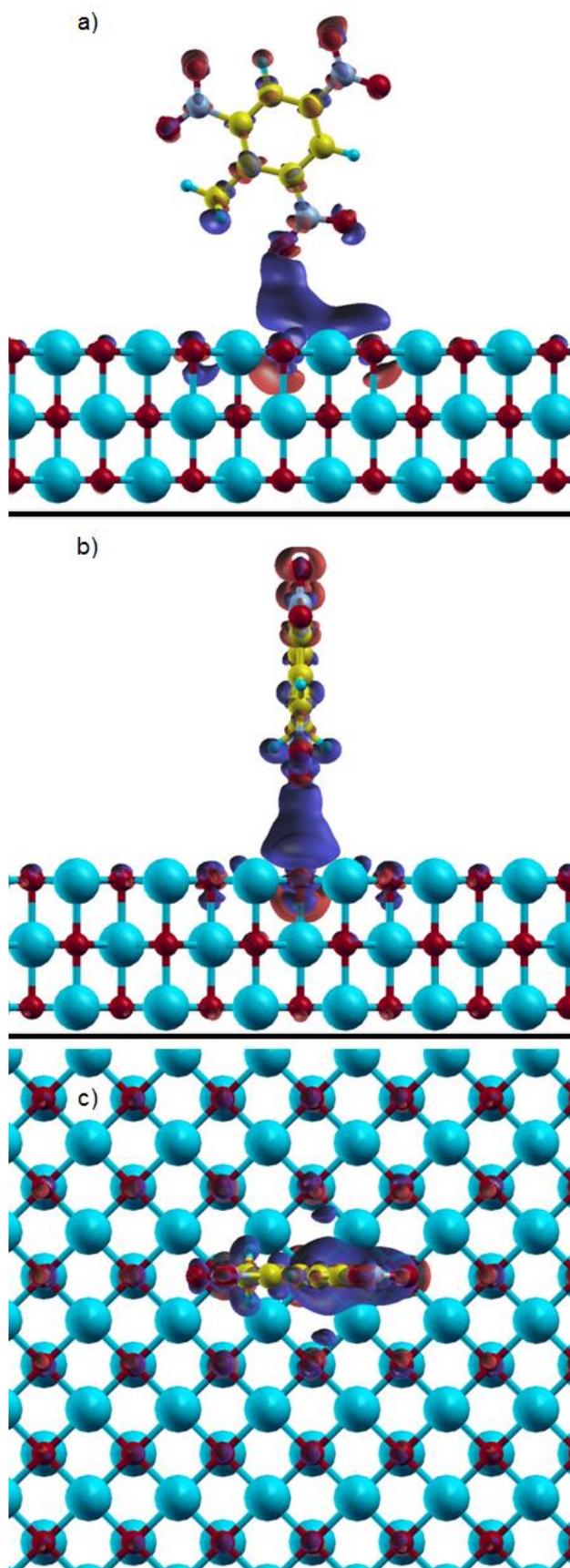


FIG. 17 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição "0".

Como os resultados para a interação da molécula de TNT na posição 0 sobre a superfície de MgO mostraram (seção 4.5.1), esta interação acontece através do grupo nitro mais próximo à superfície, conforme FIG. 15 a) e b). Também notamos que o grupo metila participa dessa interação, mesmo que de uma forma menos relevante do que o grupo nitro em questão, sendo possivelmente o causador do pequeno deslocamento vertical da molécula na direção do mesmo.

Um fato muito interessante é que tanto a molécula em si quanto a superfície ficam polarizadas devido à interação entre ambas. A densidade de carga negativa da molécula acaba sendo maior nas proximidades da superfície, resultando numa área de depleção eletrônica na parte superior da molécula de TNT. Além disto, notamos que a presença dessa molécula também polariza a região da superfície que a cerca [FIG. 17 c)], e tal polarização na superfície acontece de uma forma mais expressiva apenas na primeira camada da mesma [FIG. 17 a) e b)]. A comprovação da pequena interação vem através da energia de adsorção que é de -0,74 kcal/mol.

Ao analisar então a superposição das densidades de carga e obter a energia de adsorção desse sistema, podemos concluir firmemente que esta é uma fisissorção muito fraca entre a molécula de TNT e a superfície de MgO. Poderíamos dizer que praticamente não ocorre adsorção dessa molécula na posição vertical.

Vale lembrar que este sistema da molécula de TNT em pé sobre a superfície de MgO foi o único de todos os sistemas aqui demonstrados que utilizou uma camada de vácuo maior, de 20 Å, pois a posição da molécula (em pé) exige uma camada de vácuo maior para que não existam interações espúrias nos cálculos; para todos os outros foi utilizada uma camada de vácuo padrão de 15 Å. Todos os cálculos comparativos como, por exemplo, as energias da molécula isolada e da superfície em separado, foram realizadas com a mesma camada de vácuo. Todo o sistema foi ajustado de acordo com cada caso, e podemos dizer assim que a padronização dos cálculos é completa.

#### 4.6.2. DIFERENÇA DA DENSIDADE DE CARGA ELETRÔNICA: OTIMIZAÇÃO PARA O SISTEMA ADSORVIDO NA POSIÇÃO 1

Passamos agora a analisar as quatro situações nas quais a molécula de TNT é adsorvida em diferentes posições horizontais sobre a superfície de MgO. A primeira delas é a molécula na posição 1, ou seja, a molécula sem rotação sobre a superfície de MgO, de forma análoga aos casos anteriores.

Toda a otimização de geometria para este e os próximos casos já foram analisadas, e agora verificamos como se dá o comportamento eletrônico efetivo da molécula sobre a superfície. A FIG. 18 abaixo mostra explicitamente essa interação.

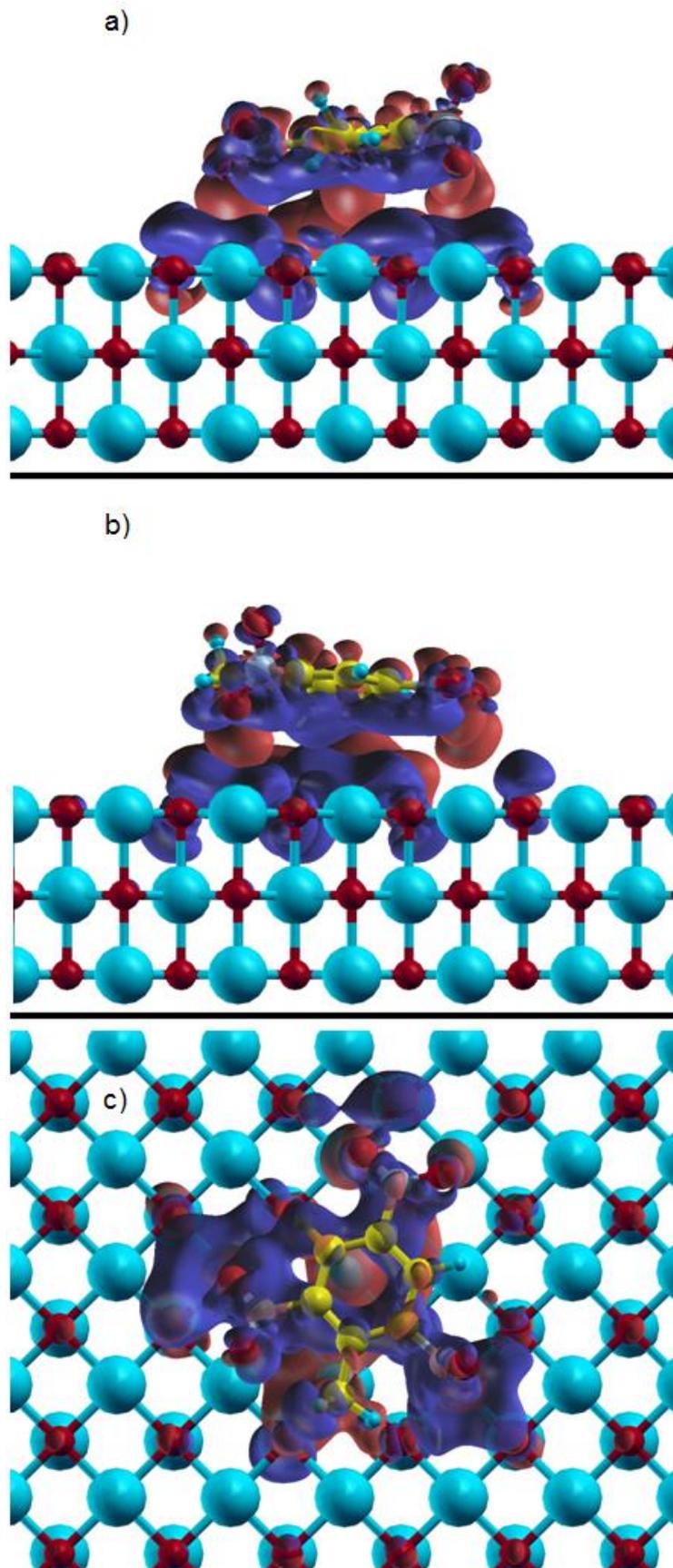


FIG. 18 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição 1.

A partir de agora se pode perceber de fato como acontece a interação efetiva de toda molécula com a superfície. Com a molécula horizontalmente sobre a superfície, todos os átomos se mostraram efetivamente interagentes; alguns deles com maior intensidade do que outros, devido por exemplo, à forte interação eletrônica dos grupos nitro da molécula de TNT com os sítios iônicos da superfície de MgO.

Vemos de uma forma explícita a polarização molecular, com maior concentração eletrônica na parte inferior da molécula. Da mesma forma, acontece uma polarização na superfície do MgO, onde a maior concentração eletrônica esta situada no topo da superfície, mais precisamente na região próxima à molécula de TNT, situação esperada de acordo com a intuição química. É interessante notar que esta polarização acontece praticamente em toda superfície, não somente na região onde a molécula de TNT está situada, assim como nas demais camadas. Naturalmente que, quanto mais afastado da molécula a camada esteja, menor será a polarização.

Na FIG. 18 b) pode se ter a impressão de acontecer uma superposição efetiva das nuvens eletrônicas da molécula com a da superfície, o que realmente não ocorre como mostra a FIG. 18 a), com outra vista.

Da FIG. 18 c), se percebe que a molécula interage com todos os seus átomos para com a superfície, o que justifica ter uma energia de adsorção de -9,80 kcal/mol. Esta energia ainda não é característica de uma quimissorção; as diferenças de densidade confirmam tal fato. Entretanto, a fisissorção que ocorre neste caso é muito mais efetiva do que para o caso da molécula na posição 0, por exemplo.

#### 4.6.3 DIFERENÇA DA DENSIDADE DE CARGA ELETRÔNICA: OTIMIZAÇÃO PARA O SISTEMA ADSORVIDO NA POSIÇÃO 2:

Da mesma forma que antes, depois de realizada as duas primeiras etapas dos cálculos de otimização de geometria, e análise das energias dos sistemas adsorvidos, vejamos como fica a diferença de carga eletrônica para o sistema na posição 2, ou seja, para a molécula rotacionada em 30° com respeito à molécula da posição 1.

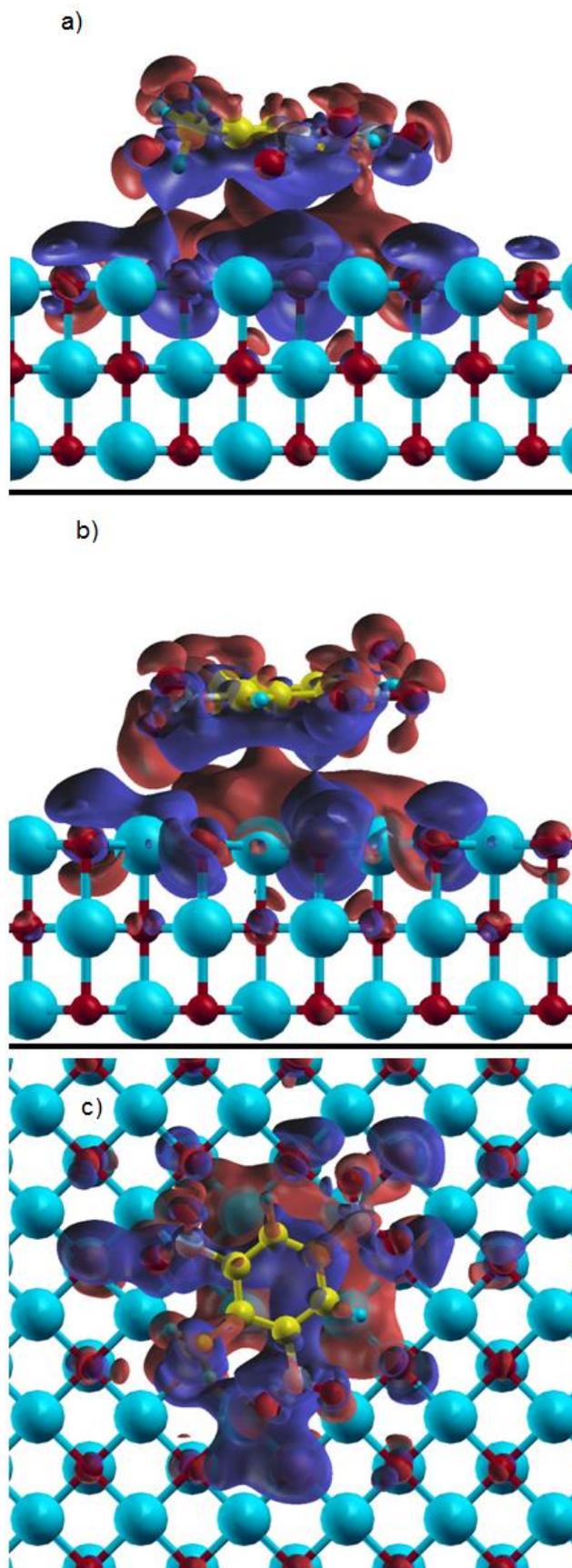


FIG. 19 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição 2.

A interação eletrônica da molécula com a superfície fica patente, e a geometria final da molécula tende a manter o paralelismo com a superfície e ao mesmo tempo manter uma planaridade do anel. Tudo isso está fortemente indicado na FIG. 19 a) e b), onde a polarização da molécula é completa, ou seja, todos os átomos encontram-se polarizados, com relação à superfície. Essa polarização fica muito evidente principalmente na região do anel benzênico, onde a região de acúmulo de elétrons fica exatamente abaixo da linha do anel, em direção à superfície.

A região onde as diferenças de densidade de carga praticamente se tocam é exatamente na região do grupo metila, que neste caso ficou muito distorcido com relação à sua configuração original. Então, por mais fraca que possa ser a interação deste grupo com a superfície, esta deve ser levada em conta como fator que perturba e distorce a densidade eletrônica do sistema. Um outro exemplo desta situação foi a molécula na posição 0, que sofreu um deslocamento vertical exatamente em direção ao grupo metila - ver FIG. 11.

Por todas as vistas da FIG. 19 podemos ver que acontece também uma polarização da superfície, exatamente como nos outros casos. Nesta situação, em particular, podemos ver que as interações mais fortes estão nos dois grupos nitro próximos ao grupo metila, e existe uma grande região de depleção eletrônica na superfície em torno do grupo nitro mais afastado da metila. A polarização da superfície neste caso também acontece além da sua primeira camada, mostrando a influência eletrônica causada pela presença da molécula em praticamente toda a extensão da supercélula representativa da superfície [FIG. 19 c)].

A energia de adsorção para esse sistema foi de  $-7,82$  kcal/mol, e assim como no caso anterior, a análise tanto das nuvens eletrônicas quanto da energia de adsorção mostra a ocorrência de um processo de fisissorção. Essa energia de adsorção é pequena, ou seja, este é um processo de fisissorção fraco, mas mesmo assim a molécula se mostra bastante interagente com a superfície, como indicado pela figura de diferenças de densidades de carga.

#### 4.6.4 DIFERENÇA DA DENSIDADE DE CARGA ELETRÔNICA: OTIMIZAÇÃO PARA O SISTEMA ADSORVIDO NA POSIÇÃO 3:

Partimos agora para a análise da energia do sistema adsorvido na posição 3, ou seja, com a molécula rotacionada em  $60^\circ$  com respeito à molécula da posição 1. Este é o caso em que a molécula de TNT, após o processo de otimização adquiriu uma conformação simétrica bem visível. A FIG. 20 abaixo mostra como ficou a interação eletrônica dessa molécula com a superfície de MgO.

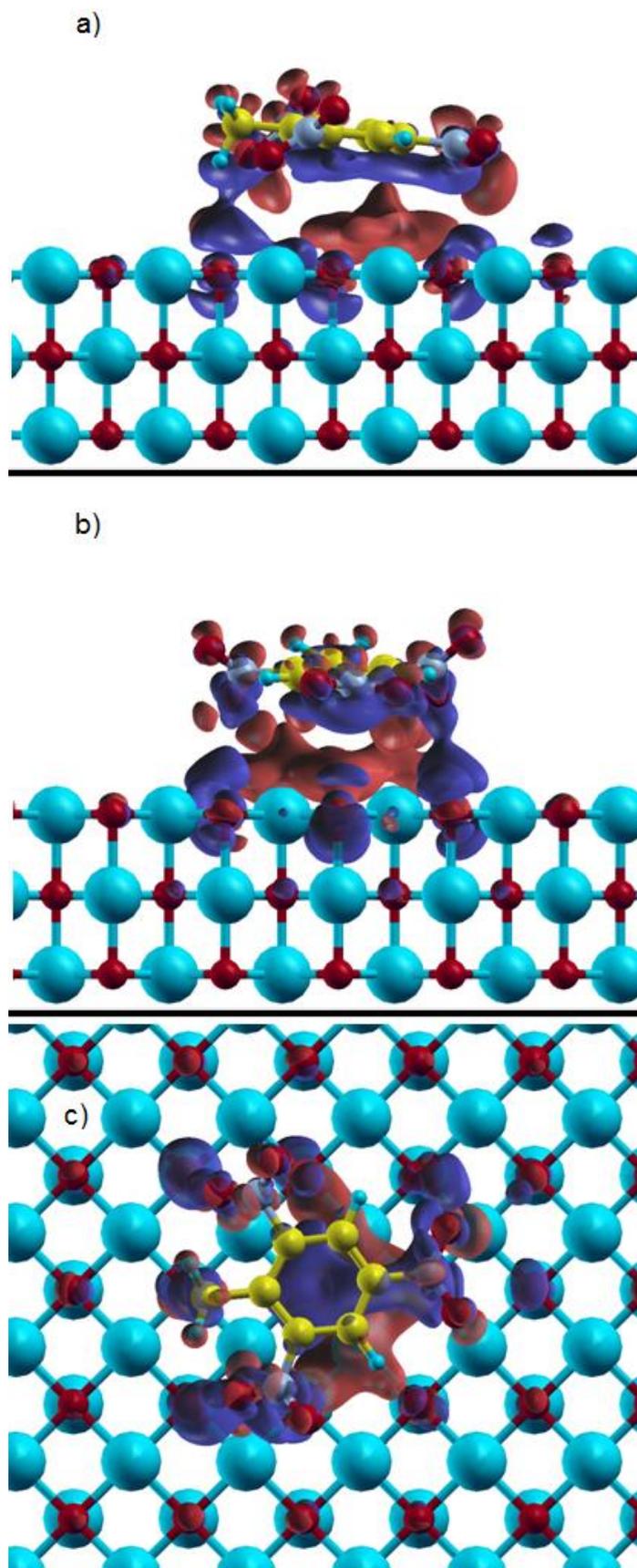


FIG. 20 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição 3.

Neste caso a molécula tendeu a ficar plana novamente na região do anel, e os grupos nitro mais próximos da metila mantiveram certa simetria entre si. É exatamente esta maior interação eletrônica dos grupos nitro com a superfície que fica evidente na FIG. 20 a) e b). Mais precisamente na FIG. 20 b), vemos que um dos grupos nitro ainda teve uma interação maior do que o outro com a superfície, porque estava em uma posição mais favorável com relação aos sítios iônicos da própria superfície.

A polarização do anel benzênico é muito evidente novamente, assim como a polarização da superfície, que acontece não somente na primeira camada, mas sim nas demais, em menor escala. Aqui neste caso também temos uma região de depleção eletrônica em torno do grupo nitro mais afastado da metila.

Quanto à energia de adsorção para este sistema, seu valor é de -9,09 kcal/mol. Temos novamente uma fisissorção, evidenciada novamente tanto pelas nuvens eletrônicas quanto pelo valor da energia de adsorção do sistema.

#### 4.6.5 DIFERENÇA DA DENSIDADE DE CARGA ELETRÔNICA: OTIMIZAÇÃO PARA O SISTEMA ADSORVIDO NA POSIÇÃO 4:

O último caso estudado nesta dissertação é a análise da energia do sistema adsorvido na posição 4. Esta configuração é interessante, uma vez que quando feitos os cálculos de otimização sobre MgO contendo duas camadas fixas, a configuração 4 adquiriu a configuração de menor energia dentre as analisadas. Por outro lado, quando passamos para a otimização sobre MgO com três camadas, uma delas relaxada, não foi esta mais a configuração de menor energia dentre as posições analisadas. Isto significa que a influência da terceira camada relaxada sobre esta estrutura em especial foi muito relevante. A FIG. 21 abaixo mostra como ficou a diferença de carga eletrônica.

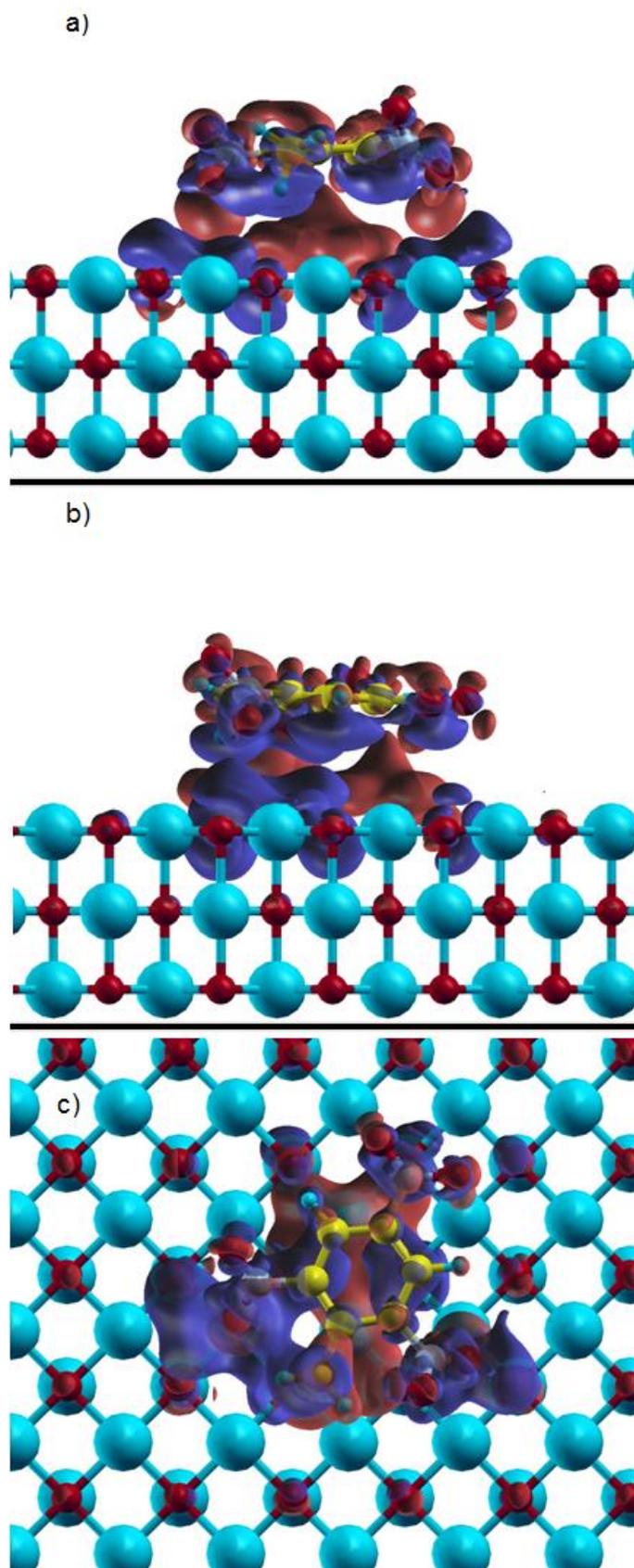


FIG. 21 Vistas: a) L1 do sistema adsorvido, b) L2 do sistema adsorvido, c) L3 do sistema adsorvido. Todas as vistas são para a análise da diferença de carga eletrônica na posição 4.

Neste caso há uma considerável interação eletrônica da molécula de TNT com a superfície de MgO, mostrada pelas regiões de acúmulo de elétrons em torno dos grupos nitro da molécula. Mesmo assim, não ocorre a sobreposição das diferenças de densidades de carga em nenhum ponto do sistema, o que indica fraca interação.

Novamente, a polarização molecular foi completa (todos os átomos polarizados) como mostrado na FIG. 21 a) e b), mas foi maior em torno de um dos grupos nitro mais próximos à metila, juntamente com a própria. Notamos uma grande região de depleção eletrônica logo abaixo do anel benzênico. A própria superfície também está polarizada em uma grande região afetada pela presença da molécula de TNT, como mostra a FIG. 21 c).

Vale ressaltar que os cálculos realizados para esta posição em especial foram os mais demorados, tanto para otimização de geometria quanto para os cálculos de pós processamento. O cálculo de otimização de geometria levou mais de 15 dias para ser finalizado em uma máquina com duplo hexa-core e 24Gb de memória. A convergência a partir de um determinado ponto acontecia de uma maneira extremamente lenta (manipulando apenas o método de minimização que o programa utiliza), quando comparada com as outras posições. Pensamos com isso que esta estrutura fosse atingir a configuração de menor energia dentre as posições estudadas, o que não ocorreu, conforme a análise das energias eletrônicas finais dos sistemas. A energia de adsorção para a molécula na posição 4 foi de -9,72 kcal/mol, caracterizando então uma fisissorção.

Após esses cálculos, notamos que nenhuma das estruturas teve valor apreciável para a energia de adsorção, o que as caracteriza como fisissorção. A FIG. 22 abaixo mostra estes valores em ordem decrescente, significando que o maior valor da energia de adsorção está ligado à posição molecular de menor energia, ou seja, a configuração mais estável das testadas.



FIG. 22 Energias de adsorção dos sistemas otimizados sobre MgO com três camadas, uma relaxada.

Os valores das energias de adsorção de todas as posições podem ser equiparados em uma mesma figura (FIG. 22) mesmo tendo tamanhos de sistemas levemente diferentes. Como já citado, o tamanho da camada de vácuo do sistema com a molécula adsorvida em pé sobre a superfície de MgO foi ligeiramente maior, 20 Å, enquanto que os outros sistemas, com a molécula de TNT adsorvida deitada sobre a superfície de MgO foi de 15 Å.

Para os sistemas onde a molécula de TNT se encontra deitada sobre a superfície de MgO (posições 1 a 4), tamanho de vácuo acima de 15 Å se torna desnecessário, uma vez que, após testes realizados, mostrou-se que a energia não seria modificada efetivamente, devido a interações espúrias do sistema (interações com as outras réplicas da superfície). Ou seja, tamanhos de vácuo maiores do que 15 Å para estes sistemas, além da energia não ser alterada, produziria apenas um maior gasto de tempo computacional. Tem-se ainda que as diferenças para as energias de adsorção entre o sistema com a molécula em pé para os outros com a molécula deitada são de uma ordem de grandeza.

Vale destacar ainda que os autores (MILETIC, 2003; SCHNEIDER, 2004; BROQVIST, 2005) apresentaram valores positivos para as energias de adsorção em seus estudos teóricos, mas aqui neste trabalho vamos nos ater a representar as energias de adsorção como negativas para manter a coerência com a equação (17) e também por assim representar um estado ligado do sistema.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As moléculas de TNT adsorvidas sobre a superfície de MgO contendo duas e três camadas foram otimizadas com sucesso em todas as geometrias iniciais propostas. As conformações obtidas foram analisadas, detalhadas e compreendidas. Todas as energias finais dos sistemas de adsorção foram obtidas e comparadas. A superfície de MgO(001) atua no processo de adsorção da molécula de TNT através dos sítios  $Mg^{2+}$  e  $O^{2-}$ . Para este estudo, utilizamos uma supercélula de dimensões 5x5, a qual nos possibilitou obter as características individuais da molécula de TNT adsorvida, sem interações espúrias com as moléculas vizinhas, e uma camada de vácuo que variou de 15 a 20 Å, para gerar a superfície.

Em uma primeira etapa, concluímos que a presença de uma camada relaxada na superfície do óxido em questão é fundamental para a compreensão e caracterização do fenômeno de adsorção. Essa camada adicional fez com que as energias eletrônicas finais dos sistemas fossem completamente alteradas, e provavelmente toda a interação eletrônica (não analisada para o caso de duas camadas congeladas).

Com relação às análises de diferenças de cargas eletrônicas, concluímos que a interação entre a molécula de TNT e a superfície de MgO é pequena, mas existe. Devido à análise tanto das nuvens eletrônicas dos sistemas adsorvidos, quanto das energias de adsorção, concluímos que para todas as posições testadas ocorreu o processo de fisissorção.

Também verificamos ser importante as posições relativas adotadas para as moléculas adsorvidas, como já havia sido citado por (STREET, 1996). Ou seja, a posição em que a molécula se encontra sobre a superfície pode determinar se o processo de adsorção irá ocorrer ou não.

O trabalho também indicou um grande desafio, o estudo de moléculas de dimensões grandes, como o TNT, ainda mais quando adsorvidas sobre superfícies com várias camadas.

Os cálculos das frequências vibracionais para os sistemas de interesse serão feitos posteriormente, e espera-se, irão confirmar o modelo proposto para a ação da superfície de MgO(001) como possível catalisador do processo em estudo. Também

existe o interesse em se estudar mecanismos de desativação do TNT por óxidos, sendo um importante tema para estudos futuros.

Todos estes resultados estabelecerão uma boa relação entre a teoria aqui indicada e um futuro experimento, com um completo estudo para a possível desativação do TNT catalisado pelo MgO(001), contribuindo cientificamente para a área da catálise e de superfícies de óxidos na desativação de materiais energéticos.

Posteriormente, também serão retomados os cálculos, já iniciados, da adsorção de moléculas de RDX sobre o MgO. Estes cálculos foram interrompidos devido a falta de tempo para serem concluídos agora durante o mestrado. Também vamos analisar o efeito da adsorção desses materiais energéticos sobre outras superfícies potencialmente catalisadoras, como por exemplo, superfícies metálicas, assim como analisar o efeito na energia final do sistema, da adição de mais camadas junto à superfície.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVIM, R.S.; **Estudo da Desativação do Agente VX usando o MgO por Cálculos ab initio.** 2009. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2009.
- AQUINO, A.J.A.; TUNEGA, D.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M.H.; LICSHKA, H.; **Quantum Chemical Adsorption Studies on the (110) Surface of the Mineral Goethite,** J. Phys. Chem. C, 111, 877-885, 2007.
- AQUINO, A.J.A.; TUNEGA, D.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M.H.; LICSHKA, H.; **Acid–base properties of a goethite surface model: A theoretical view,** Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 3587–3602, 2008.
- ARIENZO, A.; **Oxidizing 2,4,6-trinitrotoluene with pyrite-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suspensions.** Chemosphere vol.39, n° 10, p. 1629 – 1638, 1999.
- ATKINS, P.W.; FRIEDMAN, R.S.; **Molecular Quantum Mechanics,** Oxford University Press, Third Edition, Nova York, 1997.
- AVRIEL, M.; **Nonlinear Programming: Analysis and Methods.** Dover Publishing. 2003.
- AYOUBA, K.; van HULLEBUSCHB E. D.; CASSIRC, M.; BERMOND, A.; **Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review.** Journal of Hazardous Materials, 178, 10-28, 2010.
- BANARJEE, H. N.; VERMA, M.; HOU, L. H.; ASHRAF, M.; DUTTA, S. K.; **Cytotoxicity of TNT and it's metabolites.** Yale J. Biol. Med., 72, 1–4, 1999.
- BARTH, U.; **Basic density-functional theory - an overview.** Physica Scripta, 109, 9-39, 2004.
- BAZARAA, M.S.; SHETTY C.M.; **Nonlinear Programming, Theory and Algorithms.** New York, John Wiley, 1979
- BECKE, A. D.; **Density functional calculations of molecular bond energies.** Journal of Chemical Physics, 84, 4524 - 4529, 1986.
- BECKE, A. D.; **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.** Phys. Rev. A, 38, 3098 - 3100, 1988.
- BOLDYREV, A. I.; SIMONS, J.; **Why Are (MgO)<sub>n</sub> Clusters and Crystalline MgO So Reactive?.** J. Phys. Chem., 100, 8023-8030, 1996.

- BRANDA, M. M.; VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; **NO and NO<sub>2</sub> Adsorption on Terrace, Step, and Corner Sites of the BaO Surface from DFT Calculations.** J. Phys. Chem. B, 108, 4752-4758, 2004.
- BROQVIST, P.; PANAS, I.; GRÖNBECK, H.; **The Nature of NO<sub>x</sub> Species on BaO(100): An Ab Initio Molecular Dynamics Study.** J. Phys. Chem. B, 109, 15410-15416, 2005.
- BURKE, K.; PERDEW, J.; WANG, Y.; **Derivation of a generalized gradient approximation: the PW density functional.** Plenum Press, 81 - 121, 1997.
- CAPELLE, K.; **A Bird's-eye view of Density-Functional Theory.** Brazilian Journal of Physics, 36, 1318-1346, 2006.
- CAVALOTTI, L. F. R.; ZAMORA, P. P.; RODRIGUES, M. B.; PAIVA, T. C. B.; **Degradação de Espécies Nitroaromáticas e Remediação de Efluentes da Indústria de Explosivos, Utilizando-se Processos Redutivos-Oxidativos Fundamentados no Uso de Ferro Metálico.** Química Nova, 32, 6, 1504-1508, 2009.
- CRC. **Handbook of Chemistry and Physics**; CRC Press: Boca Raton, FL, 2000.
- CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO, T. **Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis.** Chemosphere, v.41, p.1205-1209, 2000.
- CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise**, Editora Moderna, São Paulo, 1981.
- COHEN, R.; ZEIRI, Y.; WURZBERG, E; KOSLOFF, R.; **Mechanism of Thermal Unimolecular Decomposition of TNT (2,4,6-Trinitrotoluene): A DFT Study.** J. Phys. Chem. A, 111, 11074-11083, 2007.
- COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. **Insights into current limitations of density functional theory.** Science, v. 321, n. 5890, p. 792-794, 2008.
- CRUZ, M. T. M.; CARNEIRO, J. W. M.; ARANDA, D. A. G.; BÜHL, M.; **Density Functional Theory Study of Benzene Adsorption on Small Pd and Pt Clusters.** J. Phys. Chem. C, 111, 11068 – 11076, 2007
- EFREMENKO, I.; ZACH, R.; ZEIRI, Y; **Adsorption of Explosive Molecules on Human Hair Surfaces**, J. Phys. Chem. C, 111, 11903-11911, 2007.
- ESTEVE-NUNES, A.; CABALLERO, A.; RAMOS, J.L.; **Biological degradation of 2,4,6-trinitrotoluene.** Microbiol. Mol. Biol. Rev., 65, 335–352, 2001.
- FERMI, E.; Z. Phys., 48, 73, 1928.
- FURTON, K.G.; MYERS, L.J.; **The Scientific Foundation and Efficacy of the Use of Canines as Chemical Detectors for Explosives.** Talanta, 54, 487–500, 2001.

- GIANNOZZI, P; BARONI, S; BONINI, N; CALANDRA, M; CAR, R; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D; CHIAROTTI, G.L.; COCOCCIONI, M.; DABO, I; CORSO, A.; GIRONCOLI, S.; FABRIS, S; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A.P.; SMOGUNOV, A; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R.M.; **QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.** Journal of Physics Condensed Matter 21, 2009.
- GILLAN, M. J.; KANTOROVICH, L. N.; LINDAN, P.J. D.; Currente Opinion in Solid State & Materials Science. 1, 820, 1996.
- HAÏDOUR, A.; RAMOS, J. L.; **Identification of products resulting from the biological reduction of 2,4,6-trinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene and 2,6-dinitrotoluene by Pseudomonas sp..** Environ. Sci. Technol., 30, 2365–2370 1996.
- HENRICH, V. E.; COX, P. A.; **The Surface Science of Metal Oxides**, Cambridge University Press (1994).
- HERSKOVITS, J.; **“A view on Nonlinear Optimization”**, J. Herskovits (ed.), Advances in Structural Optimization, Holland, KLUWER Academic Publishers, pp. 71-116, 1995.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W.; **Inhomogeneous Electron Gas**, Phys. Rev., 136, B864 – B871, 1964.
- HUANG, P.; CARTER, E.; **Advances in Correlated Electronic Structure Methods for Solids, Surfaces, and Nanostructures.** Ann. Rev. Phys. Chem., 59, 261, 2008.
- ICSC - **International Chemical Safety Cards**: 0967 - 2,4,6-trinitrotoluene, 2000 & 0727 - 2,4- dinitrotoluene, 2005.
- JENKINS, T.F.; LEGGETT, D.C.; MIYARES, P.H.; WALSH, M.E.; RANNEY, T.A.; CRAGIN, J.H.; GEORGE, V.; **Chemical Signatures of TNT-Filled Land Mines.** Talanta, 54, 501–513, 2001.
- JONES, R. O.; GUNNARSSON, O.; **The density functional formalism, its applications and prospects.** Rev. Mod. Phys., 61, 689-746, 1989.
- KEANE, M.A.; **Ceramics for catalysis.** J. Materials Science, 38, 4661, 2003.
- KOHANOFF, J.; **Electronic structure calculations for solids and molecules : Theory and Computational Methods.** Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

- KOHN, W.; SHAM, L.; **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**. Phys. Rev., 140, A1133 – A1138, 1965.
- KOHN, W.; Rev. Mod. Phys., 71, 1253, 1999.
- LEACH, A.R.; **Molecular Modelling: Principles and Applications**, Pearson Education, 2<sup>nd</sup> Edition, Dorchester, 2001.
- LEE, S. Y.; BRODMAN, B. W.; **Biodegradation of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX)**. J. Environ. Sci. Health A, 39, 61–75, (2004).
- LEGGETT, D.C.; CRAGIN, J.H.; JENKINS, T.F.; RANNEY, T.; **Release of Explosive-Related Vapors from Land Mines, United States Army Corps of Engineers**, Engineer Research and Development Center, 2001.
- LEVINE, I.N.; **Quantum Chemistry**, Prentice-Hall, Fifth Edition, New Jersey, 2000.
- LI, X. Y.; SCHLUP, J. R.; KLABUNDE, K. J.; Langmuir, 7, 1394, 1991.
- LIOU, M.J.; LU, M.C.; **Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide**, Journal of Hazardous Materials 151, 540–546, 2008.
- MA, S.-K.; BRUECKNER, K. A.; **Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density**. Phys. Rev., 165, 18-31, 1968.
- MARTIN, R. M.; **Electronic Structure: basic theory and practical methods**, Cambridge University Press, United Kingdom, 2004.
- MARTINEZ, J. M.; **“Practical quasi-Newton methods for solving nonlinear systems”**, Journal of Computational and Applied Mathematics, v. 124, pp. 97-121, 2000.
- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S.; **Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals**. Science of Total Environment p.1-10, 2007.
- MEYER, B.; site (<http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/uspp-cur/Work/008-O/008-O-gpbe--bm>), 2002.
- MICHALKOVA, A.; GORB, L.; ILCHENKO, M.; ZHIKOL, O. A.; SHISHKIN, O. V.; LESZCZYNSKI, J.; **“Adsorption of Sarin and Soman on Dickite: An ab Initio ONIOM Study”**. J. Phys. Chem. B 108, 1918. 2004.
- MICHALKOVA, A.; ILCHENKO, M.; GORB, L.; LESZCZYNSKI, J.; **Theoretical Study of the Adsorption and Decomposition of Sarin on Magnesium Oxide** J. Phys. Chem. B 108, 5294, 2004.
- MICHALKOVA, A.; PAUKKU, Y.; MAJUNDAR, D.; LESZCZYNSKI, J.; Chemical Physics Letters, 438, 72, 2007.

- MILETIC, M.; GLAND, J. L.; HASS, K. C.; SCHNEIDER, W. F.; **Characterization of adsorption trends of NO<sub>2</sub>, nitrite, and nitrate on MgO terraces.** Surface Science, 546, 75-86, 2003.
- MILETIC, M.; GLAND, J. L.; HASS, K. C.; SCHNEIDER, W. F.; **First principles characterization of NO<sub>x</sub> adsorption on MgO.** J. Phys. Chem. B, 107, 157-163, 2003.
- MILLS, A.; SETH, A.; PETERS, G.; **Alkaline hydrolysis of trinitrotoluene: TNT.** Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 3921-3927, 2003.
- MOMANI, F.; **Impact of photo-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: Degradation efficiency and biodegradability enhancement.** J. Photochem. Photobiol., 179, 184-192, 2006.
- MOORE, D.S.; Sens. Imaging, 8, 9–38, 2007.
- MORRISON, R; BOYD, R.; **Química Orgânica**, 13<sup>a</sup> Ed., Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, cap 15, 1996,
- NOCEDAL, J.; WRIGHT, S.J.; **Numerical Optimization, Springer Series in Operations Research.** New York, Springer, 1999.
- NORSKOV, J.K.; BLIGAARD, T.; ROSSMEISL, J.; CHRISTENSEN, C.H.; **Towards the computational design of solid catalysts,** Nature Chemistry, 1, 37, 2009.
- NOVAIS, F. P.; **Estudo *ab initio* da adsorção de organofosforados em TiO<sub>2</sub> e Ti<sub>(1-x)</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.** 2010. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.
- NÚÑEZ, A.E.; CABALLERO, A.; RAMOS, J.L.; **Biological Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene,** Microbiology and Molecular Biology Reviews, 65, 335-352, 2001.
- PARR, R. G.; YANG, W.; **Density functional Theory of Atoms and Molecules.** Oxford University Press, 1989.
- PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D.; **Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients.** Rev. Mod. Phys., 64, 1045-1097, 1992.
- PELLA, P.A.J.; **Measurement of the vapor pressures of TNT , 2,4-DNT , 2,6-DNT , and EGDN.** Chem. Thermodyn, 9, 301–305, 1977.
- PERDEW, J. P.; **Electronic Structure of Solids.** Akademie Verlag, 1991.

- PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C.; **Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximations for exchange and correlation**. Physical Review B, 46, 6671 - 6687, 1992.
- PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.; **Generalized gradient approximation made simple**. Phys. Rev. Letters, 77, 3865 - 3868, 1996.
- PERDEW, J. P.; KURTH, S.; **Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century**. Lecture Notes in Physics, 620, 1-55, 2003.
- PRADO, I. C.; **Estudo do Preenchimento do Corpo de Granada Utilizando Ferramentas de Fluidodinâmica Computacional**. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.
- RAMOS, J. L.; GONZALEZ-PEREZ, M. M.; CABALLERO, A.; DILLEWIJN, P.; **Bioremediation of polynitrated aromatic compounds: plants and microbes put up a fight**. Curr. Opin. Biotechnol., 16, 275–281, 2005.
- RAPPE, A. M., Phys. Rev. B, 41, 1227, 1990.
- ROCHA, A. S.; ROCHA, A. B.; SILVA, V. T.; **Benzene adsorption on Mo<sub>2</sub>C: A theoretical and experimental study**. Applied Catalysis A: General, 379, 54 – 60, 2010.
- RODRIGUES, M. B.; **Tratamento de efluente proveniente da fabricação de TNT de uma indústria de explosivos utilizando processos redutivos e oxidativos avançados**. Tese de Mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, Brasil, 2005.
- SAHNI, V.; **Physical interpretation of density-functional theory and of its representation of the Hartree-Fock and Hartree theories**. Phys. Rev. A, 55, 1846-1856, 1997.
- SANTOS, L. S.; **Um estudo ab-initio de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio**. Dissertação (Mestrado em Física) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- SAUPE, A.; GARVENS, J.; HEINZE, L.; **Alkaline hydrolysis of TNT and TNT in soil followed by thermal treatment of the hydrolysates**. Chemosphere, 36, 1725-1744, 1998.
- SCHNEIDER, W. F.; **Qualitative Differences in the Adsorption Chemistry of Acidic (CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>) and Amphiphilic (NO<sub>x</sub>) Species on the Alkaline Earth Oxides**. J. Phys. Chem. B, 108, 273-282, 2004.
- SENEAC, L.; THUNDT, T.G.; **Nanosensors for Trace Explosive Detection**, Materials Today, 11(3): 28-36, 2008.

- SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; LANGFORD, C.H.; **Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, Second Edition Reprinted, Oxford, 1996.
- SILVA, G.; MATTOS, E. C.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; IHA, KOSHUN.; **Determinação quantitativa de TNT e HNS por TG e FT-IR**. Química Nova, 31, 6, 2008.
- SINGH, D. J., **Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method**. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- SLATER, J. C.; **A simplification of the Hartree-Fock method**. Phys Rev. B, 81, 385-390, 1951.
- SNELLINX, Z.; NEPOVIM, A.; TAGHAVI, S.; VANGRONSVELD, J.; VANEK, T.; VAN DER LELIE, T.; **Biological remediation of explosives and related nitroaromatic compounds**. Environ. Sci. Pollut. Res., 9, 948–961, 2002.
- SOMORJAI, G.; HALL, N. (organizadora); **Neoquímica: A química moderna e suas aplicações**; Editora Bookman, Porto Alegre, 2004.
- STARROST, F.; CARTER, E.; **B3.2 Quantum structural methods for the solid state and surface**. Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, J. H. Moore and N. Spencer, Eds., 2, 1947, 2001
- STREET, S. C.; GUO, Q.; XU, C.; GOODMAN, D. W.; **Adsorption and electronic states of Benzene on ordered MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films**. J. Phys. Chem., 100, 17599-17605, 1996.
- SZABO, A.; OSTLUND, N.S.; **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, Dover Publications, New York, 1996.
- TARR, M. A.; **Fenton and Modified Fenton: Methods for Pollutant Degradation**. Chemical Degradation: Methods for Wastes and Pollutants, p. 165-200, CRC Press, 2003.
- THOMAS, L. H.; Cambridge Philos. Soc., 23, 542, 1927.
- TOLMACHEV, A. M.; FIRSOV, D. A.; KUZNETSOVA, T. A.; ANUCHIN, K. M. **DFT modeling of the adsorption of benzene, methanol, and ethanol molecules in activated carbon nanopore**, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 45, 163-168, 2009.
- TORRES, A.; PADILLA, I.; HUANG, S.; **Physical Modeling of 2,4-DNT Gaseous Diffusion Through Unsaturated Soil**. Proceedings of SPIE on Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets, XII SPIE Defense and Security Symposium, Orlando, FL, Vol. 6553, 2007.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L., Phys. Rev. B, 43, 1993, 1991.

- VAISS, V.S.; BERG, R. A.; FERREIRA, A.R.; BORGES JR, I.; LEITÃO, A. A.; **Theoretical Study of the Reaction between HF Molecules and Hydroxyl Layers of Mg(OH)<sub>2</sub>**, J. Phys. Chem. A, 113, 6494–6499, 2009.
- VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; BERNASCONI, M.; **Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of NO Reactivity on the CaO(001) Surface**. J. Phys. Chem. B, 110, 8357-8362, 2006.
- VANDERBILT, D., Phys. Rev. B, 41, 7892, 1990.
- VASILYEVA, G.K.; KRESLAVSKI, V.D.; SHEA, P.J.; **Catalytic oxidation of TNT by activated carbon**. Chemosphere, 47, 311-317, 2002.
- VIANNA, J.D.M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S.; **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- VIDALI, M.; **Bioremediation. An overview**. Pure Appl. Chem., 73, 1163–1172, (2001).
- WALIA, S.; SADAT-A, S.; CHAUDHRY, G.; **Influence of nitro group on biotransformation of nitrotoluenes in *Pseudomonas putida* strain OU83**. Pestic. Biochem. Physiol., 76,73-81, 2003.
- WANG, Z. K.; KUTAL, C. **Photocatalytic mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous suspensions of titanium dioxide**. Chemosphere, v.30, p. 1125-1136, 1995.
- XU, Y.; SCHOONEN, M. A. A.; **The stability of thiosulfate in the presence of pyrite in low-temperature aqueous solutions**. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 59, n° 22, pp. 4605-4622, 1995.