

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Paulo Roberto Garcês Gonçalves Júnior

**REATIVIDADE QUÍMICA DOS SISTEMAS $Mn_3O_4/As(OH)_3/AsO(OH)_3$
E β -FeOOH/Li: investigação *ab initio* de mecanismos de oxirredução**

Orientador: Hélio Anderson Duarte

Coorientador: Heitor Avelino de Abreu

Belo Horizonte

2019

UFMG/ICEx/DQ. 1314^a

T. 598^a

Paulo Roberto Garcês Gonçalves Júnior

**REATIVIDADE QUÍMICA DOS SISTEMAS $Mn_3O_4/As(OH)_3/AsO(OH)_3$
E β -FeOOH/Li: investigação *ab initio* de mecanismos de oxirredução**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

G635r
2019
T
Gonçalves Júnior, Paulo Roberto Garcês
Reatividade química dos sistemas
Mn₃O₄/As(OH)₃/AsO(OH)₃ e βFeOOH/Li [manuscrito] :
investigação ab initio de mecanismos de oxirredução /
Paulo Roberto Garcês Gonçalves Júnior. 2019.
[xii], 178 f. : il.

Orientador: Hélio Anderson Duarte.
Coorientador: Heitor Avelino de Abreu.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Reação de oxidação-
redução - Teses 3. Funcionais de densidade - Teses 4.
Adsorção - Teses 5. Óxidos de manganês - Teses 6.
Resíduos de arsênio - Teses 7. Hidróxidos - Teses I.
Duarte, Hélio Anderson, Orientador II. Abreu, Heitor
Avelino de, Coorientador III. Título.

CDU 043

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



**"Reatividade Química dos Sistemas $Mn_3O_4/As(OH)_3/AsO(OH)_3$ e $\beta-FeOOH/Li$: Investigação
ab initio de Mecanismos de Oxirredução"**

Paulo Roberto Garcês Gonçalves Junior

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Hélio Anderson Duarte - Orientador
UFMG

Prof. Heitor Avelino de Abreu - Coorientador
UFMG

Prof. Itamar Borges Júnior

IME

Prof. Miguel Angel San Miguel Barrera
Unicamp

Prof. Ricardo Wagner Nunes
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima
UFMG

Belo Horizonte, 11 de fevereiro de 2019.

Dedico esta tese especialmente às mulheres da minha vida

Ivete (mãe da minha mãe) – in memoriam

Celsa (mãe do meu pai) – in memoriam

Islâne (mãe)

Cristiane (companheira e esposa)

Amora e Manuela (filhas)

Esther (sobrinha)

Anna Paula e Luanna (irmãs)

Aos homens da minha vida

Jaime (pai da minha mãe)

Dalmácio (pai do meu pai) – in memoriam

Paulo (pai)

Rafaell e Felipe (irmãos)

“Qualquer luta é vitoriosa quando se luta por educação”

Sônia Guajajara

“É a América Latina, a região das veias abertas. Do descobrimento aos nossos dias, tudo sempre se transformou em capital europeu ou, mais tarde, norte-americano, e como tal se acumulou e se acumula nos distantes centros do poder. Tudo: a terra, seus frutos e suas profundezas ricas em minerais, os homens e sua capacidade de trabalho e de consumo, os recursos naturais e os recursos humanos”

Eduardo Galeano

“Sou uma mulher negra, mas antes disso tenho falado muito que antes de reivindicar e compreender o que era ser uma mulher negra no mundo, eu já era favelada. Nascida e criada na Maré, pra quem não é do Rio, é um Complexo de dezesseis Favelas, Complexo porque é um aglomerado e não porque aquele lugar seja mais complexo que outro na cidade, já que estamos falando de uma favela imersa nesse Rio de Janeiro que, portanto, é tão complexa quanto outros bairros”

Marielle Franco

“Em nossa época, o cientista precisa tomar consciência da utilidade social e do destino prático reservado a suas descobertas”

Florestan Fernandes

“Era-me mais fácil imaginar um mundo sem criador do que um criador carregado com todas as contradições do mundo”

Simone de Beauvoir

“Numa época de mentiras universais, dizer a verdade é um ato revolucionário.”

George Orwell

AGRADECIMENTOS

Começarei parafraseando Stephen Hawking: vou contar uma breve história do tempo que passei aqui em Minas Gerais. Cheguei em fevereiro de 2015 em BH, com minha família toda, eu e minha companheira, Cris. As expectativas que nos cercavam foram diversas, muito além das demandas profissionais as quais um doutoramento pode proporcionar a qualquer indivíduo. O que buscamos e alcançamos juntos e com muito amor nessa viagem, foi amadurecimento em todas as dimensões da vida.

Paulo Freire diz que devemos aproximar nossas atitudes de nossos ideais. E foi exatamente o que fizemos, juntos praticamos o lema que representa nossa cumplicidade: compartilhamos. Ficaram em São Luís familiares, amigos, memórias e saudades, que diminuímos pelo menos uma vez ao longo dos anos que se passaram.

A jornada que estávamos iniciando fora muito intensa e de muita adaptação, pois mesmo sendo brasileiro, devo reconhecer que há muitos Brasis nesse nosso país. Em Minas, tivemos a oportunidade de conhecer essa nossa diversidade cultural, o qual considero nossa maior riqueza. Em 2017 fomos presenteados com nosso maior sonho: nossa pequena Amora, a quem dedico especialmente esta tese. Faço uma extensão dessa dedicatória à Manuela, com quem estou aprendendo a conviver e amar. Enfim, chegamos ao término dessa etapa de nossas vidas, com muitos motivos para comemorar, e certamente agradecer.

Meus pais, Islâne e Paulo, meus irmãos e irmãs são minha origem como pessoa, e com toda certeza minha educação e formação humana tem a presença e participação inexorável destas pessoas, a quem tenho muito amor e carinho. Dessa geração, sou o primeiro a ter formação de nível superior, e a conquista de doutorado tem a contribuição e incentivo da minha família. Há uma parte nova da minha família que também merece meu carinho e gratidão: Maria Celeste (amiga e mãe de Cris), Wendell (amigo e cunhado), Valentina (minha quase-afilhada, risos), Syllmara e Danfer.

Agradeço aos meus queridos amigos e hermanos Adriano, Adroaldo, Eduardo, Vinicius, Saulo e Jaldyr, camaradas ludovicenses com quem mantenho permanente diálogo e convivência afetuosa e amorosa, que me engradece a vida, e traz leveza nessa luta que encampamos contra as injustiças desse nosso tempo de chumbo. Deixo um forte abraço em tod@s, e também para Gabriel Libânio, jovem amigo que fiz nesses bons tempos.

Hélio e Heitor foram pessoas importantes nessa experiência, pois me permitiram ingressar no grupo de pesquisa GPQIT, e realizar os trabalhos sob a orientação muito profícua e de boa qualidade científica. O professor Guilherme também participou dessa construção científica de maneira agradável e amigável. Os professores e professoras que se dedicaram nas disciplinas do programa de pós-graduação em Química, e todos os membros do PPGQ também merecem um agradecimento.

A convivência amistosa do início transformou-se em amizade ao longo desse tempo, e manifesto muita gratidão aos pesquisadores e pesquisadoras desse grupo de pesquisa que me fizeram sentir lisonjeado de trabalhar: desejo os melhores dias para Aline, Antonio, Juliana, Mirele, Fernando, Alexandre, Selma, Walber, Maicon, Matheus, Gustavo, Sabrina, Beatriz.

Agradeço a CAPES, CNPq, FAPEMIG, FAPEMA e INCT-Acqua pelo fomento de nossa pesquisa. Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão pelo incentivo e apoio ao trabalho realizado.

Terminarei esses agradecimentos com um sonoro “FORA TEMER”, “#EleNão” e “LULA LIVRE”, para recordar os tempos difíceis que está em curso no Brasil desde 2016. Tempestivamente, deixarei um pensamento de Vinícius Bezerra, que tenho como referência de vida: “o amor é razão, que vence o medo, a desesperança e o ódio: deus não existe.”

RESUMO

Há ampla variedade de aplicações tecnológicas para o óxido de manganês conhecido como hausmanita (Mn_3O_4), com destaque para os processos de adsorção química de espécies inorgânicas, com potencial para tratamento de ambientes aquosos contaminados por arsênio. Outros materiais de grande importância tecnológica são os óxidos de Ferro, os quais destaca-se a akaganeita (β -FeOOH) em aplicações eletroquímicas. Embora haja estudos experimentais de ambos os óxidos, a reatividade química em nível molecular é o ponto de convergência através das propriedades de oxirredução desses sistemas. Assim, a presente tese reporta a investigação de mecanismos de oxirredução nos dois óxidos à luz da Teoria do Funcional da Densidade sob diferentes aplicações. Foi realizado o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e locais do *bulk* de Mn_3O_4 . Na etapa posterior caracterizamos a superfície de clivagem energeticamente mais favorável deste óxido, na qual a superfície (001) apresentou a menor energia estimada de superfície, expondo os íons Mn^{2+} , Mn^{3+} e O^{2-} de forma assimétrica. A reatividade foi estudada através de simulação de processos de adsorção de água, arsenito e arsenato nos dois sítios catiônicos da superfície (001) de Mn_3O_4 . O processo de adsorção de água ocorre preferencialmente pelo mecanismo molecular, embora a diferença de energia do processo dissociativo seja da ordem de 5 kcal mol^{-1} . Na adsorção de arsenito, nossos estudos apontam que o complexo se forma na configuração monodentada-mononuclear para o sistema $Mn_3O_4/As(OH)_3$. O complexo bidentado-binuclear é a forma mais estável para o sistema contendo arsenato. A água contribui na estabilidade do sistema de adsorção de ambas as espécies de arsênio. Propusemos um mecanismo de oxidação de As^{3+}/As^{5+} através da redução de Mn^{3+}/Mn^{2+} na presença de água, dividido em três etapas, onde a maior energia de barreira do estado de transição foi estimado em 33 kcal mol^{-1} . Estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas do sistema akaganeita. A partir de cálculos *DFT* investigamos a influência de íons cloreto e Fe^{3+} na cavidade estrutural do sólido através de dois modelos computacionais de β -FeOOH. O processo de oxidação de Li/Li^+ ocorre por meio da redução de Fe^{3+} presente na akaganeita através da inserção de Li atômico na cavidade com a finalidade de simular a reação catódica de uma bateria de íons lítio, onde estimamos o potencial de oxirredução do sistema β -FeOOH/Li.

Palavras-chave: Hausmanita. Adsorção. Akaganeita. Reação Catódica. Oxirredução.

ABSTRACT

There is a wide variety of technological applications for manganese oxide known as hausmannite (Mn_3O_4), with special emphasis on the chemical adsorption processes of inorganic species, with potential for the treatment of aqueous environments contaminated by arsenic. Other materials of great technological importance are the iron oxides, which stand out the akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) in electrochemical applications. Although there are experimental studies of both oxides, chemical reactivity at the molecular level is the point of convergence through the oxidation properties of these systems. Thus, the present thesis reports the investigation of oxidation mechanisms in the two oxides in the light of the Density Functional Theory under different applications. The study of the structural, electronic and local properties of the Mn_3O_4 bulk was carried out. In the subsequent step, we characterized the energetically more favorable cleavage surface of this oxide, where the surface (001) presented the lowest estimated surface energy, exposing the Mn^{2+} , Mn^{3+} and O^{2-} ions in an asymmetric way. The reactivity was studied through the simulation of water, arsenite and arsenate adsorption processes at the two cationic sites (001) of Mn_3O_4 . The water adsorption process occurs preferentially by the molecular mechanism, although the energy difference of the dissociative process is about of 5 kcal mol^{-1} . In the arsenite adsorption, our studies indicate that the complex forms in the monodentate-mononuclear configuration for the $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{As}(\text{OH})_3$ system. The bidentate-binuclear complex is the most stable form for the arsenate-containing system. The water contributes to the stability of the adsorption system of both arsenic species adsorption. We proposed an $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ oxidation mechanism through the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ reduction in the presence of water, divided into three stages, where the highest transition state barrier energy was estimated at 33 kcal mol^{-1} . We studied the structural and electronic properties of the Akaganeite system. From DFT calculations we investigated the influence of chloride ions and Fe^{3+} in the structural cavity of the solid through two computational templates of $\beta\text{-FeOOH}$. The Li/Li^+ oxidation process occurs by means of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ reduction present in akaganeite through the insertion of Li atomic in the channel in order to simulate the cathodic reaction of a lithium ion battery, where we estimate the oxidation potential of the $\beta\text{-FeOOH}/\text{Li}$.

Keywords: Hausmannite. Adsorption. Akaganeite. Cathodic Reaction. Redox process.

LISTA DE ABREVIATURAS

- AFM – Antiferromagnético
- FM – Ferromagnético
- FC – Células de Combustível
- MOB – Baterias de Metal-O₂
- EC – Capacitores Eletroquímicos
- E_{cut} – Energia de Corte
- T_C – Temperatura de Curie
- DFT – Teoria do Funcional da Densidade
- HF – Método Hartree-Fock
- SCF – Campo Autoconsistente
- LIB – Baterias de Íons Lítio
- LDA – Aproximação de Densidade Local
- GGA – Aproximação do Gradiente Generalizado
- BFGS – Método de Otimização de Geometria Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
- MM – Complexo Monodentado-Mononuclear
- BM – Complexo Bidentado-Mononuclear
- BB – Complexo Bidentado-Binuclear
- PAW – Potencial *Projected Augmented-Wave*
- PBE – Funcional de troca-correlação GGA desenvolvido por Perdew-Burke-Erzenhof
- PW91 – Funcional de troca-correlação GGA desenvolvido por Perdew e Wang
- PSEUDOPOTENCIAL US – Pseudopotencial Ultra Suave
- QTAIM – Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
- NCP – Ponto Crítico Nuclear
- BCP – Ponto Crítico de Ligação
- RCP – Ponto Crítico de Anel
- CCP – Ponto Crítico de Gaiola
- ELF – Função de Localização de Elétrons
- Funcional XC – Troca e Correlação
- PDOS – Densidade Projetada de Estados Eletrônicos
- ILDOS – Densidade Local Integrada de Estados Eletrônicos
- LDOS – Densidade Localizada de Estados Eletrônicos

PZC – Ponto de Carga Zero

NEB – *Nudged Elastic Band*

CI – *Climbing Image*

PBC – Condições Periódicas de Contorno

MEP – Caminho de Energia Mínima

TS – Estado de Transição

TG – Análise Termogravimétrica

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

XANES – Espectroscopia de Estrutura Próxima a Borda de Absorção de Raios X

XAS – Espectroscopia de Absorção por Raios X

XES – Espectroscopia de Emissão por Raios X

DRX – Difração de Raios X

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

RAMAN – Espectroscopia Raman

zB – Zona de Brillouin

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
EPÍGRAFE.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
SUMÁRIO.....	x
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	1
1.2 Mn ₃ O ₄ : ESTRUTURA DA HAUSMANITA.....	2
1.3 HAUSMANITA: ADSORÇÃO DE ARSÊNIO EM MEIO AQUOSO.....	5
1.4 β-FeOOH: ESTRUTURA DA AKAGANEITA.....	6
1.5 β-FeOOH: APLICAÇÕES DA AKAGANEITA.....	9
1.6 OBJETO DE ESTUDO, OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	11
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS E METODOLÓGICOS.....	15
2.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	15
2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	17
2.2.1 Equações de Kohn-Sham.....	19
2.2.2 Funcional da densidade eletrônica para troca-correlação.....	21
2.3 SISTEMAS PERIÓDICOS: CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE DE ONDAS PLANAS.....	23
2.4 APROXIMAÇÃO DOS PSEUDOPOTENCIAIS.....	26
2.5 MÉTODO PAW (<i>PROJECTOR AUGMENTED-WAVE</i>).....	28

2.6 ESTADOS DE TRANSIÇÃO E <i>NEB</i> (<i>NUDGED ELASTIC BAND</i>).....	29
2.7 CONCLUSÕES GERAIS	32
CAPÍTULO 3: Mn_3O_4 – PROPRIEDADES DO BULK E SUPERFÍCIES DA HAUSMANITA	33
3.1 HAUSMANITA (Mn_3O_4): <i>BULK</i>	33
3.1.1 Aspectos Computacionais.....	35
3.1.2 Propriedades Estruturais	37
3.1.3 Propriedades Eletrônicas	40
3.1.4 Estrutura Química e Propriedades Locais	42
3.2 Mn_3O_4 : SUPERFÍCIES	49
3.2.1 Aspectos Computacionais.....	50
3.2.2 Modelos de Superfícies	51
3.2.3 Energia de Clivagem e Estruturas Otimizadas das Superfícies.....	54
3.3 CONCLUSÕES GERAIS	58
CAPÍTULO 4: ADSORÇÃO DE ÁGUA E MECANISMO DE OXIRREDUÇÃO DE $As(OH)_3/AsO(OH)_3$ NA SUPERFÍCIE (001) DE Mn_3O_4	61
4.1 ADSORÇÃO DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE (001) DE Mn_3O_4	61
4.1.1 Aspectos Computacionais.....	64
4.1.2 Estabilidade dos sistemas de adsorção Mn_3O_4 (001)... H_2O	65
4.2 ADSORÇÃO DE $As(OH)_3$ E $AsO(OH)_3$ NA SUPERFÍCIE (001) DE Mn_3O_4	73
4.2.1 Aspectos Computacionais.....	77
4.2.2 Estabilidade dos sistemas de adsorção Mn_3O_4 (001)... $As(OH)_3/AsO(OH)_3$	79
4.2.3 Análise Topológica de Cargas de Bader.....	82
4.3 MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE $As(III)$ EM $As(V)$ NA SUPERFÍCIE (001) DE Mn_3O_4	89
4.3.1 Aspectos Computacionais.....	89

4.3.2 GRUPO A: Dissociação de água em Mn_3O_4 (001)-1	90
4.3.3 GRUPO B: Desprotonação de $As(OH)_3$ em Mn_3O_4 (001)-1	91
4.3.4 GRUPO C: Oxirredução de As^{3+}/Mn^{3+} em As^{5+}/Mn^{2+}	93
4.4 CONCLUSÕES GERAIS	95
CAPÍTULO 5: β -FeOOH: PROPRIEDADES QUÍMICAS E MECANISMO DE REAÇÃO CATÓDICA DA AKAGANEITA/Li.....	97
5.1 ÓXIDOS DE FERRO.....	97
5.2 ASPECTOS COMPUTACIONAIS	100
5.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS.....	103
5.3.1 Estrutura	103
5.3.2 Propriedades eletrônicas	106
5.3.3 Propriedades locais.....	109
5.4 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	115
5.5 CONCLUSÕES GERAIS	121
CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	123
6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
6.2 PERSPECTIVAS	126
REFERÊNCIAS	129
APÊNDICE	149
MATERIAL SUPLEMENTAR A: Hausmanita - <i>bulk</i>	149
MATERIAL SUPLEMENTAR B: Hausmanita – superfícies e processos de adsorção.....	153
MATERIAL SUPLEMENTAR C: Akaganeita – <i>bulk</i>	172

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

A química de materiais tem se desenvolvido rapidamente nos últimos dois séculos, e há um interesse crescente em métodos de síntese e compreensão de propriedades de sólidos inorgânicos com as mais diversas aplicações. Nesse contexto, a química do estado sólido é uma área vigorosa e excitante de pesquisa inorgânica, em parte devido às aplicações tecnológicas de materiais, mas também porque suas propriedades são difíceis de entender^[1].

Assim, é necessário ir além das visões de que os sólidos têm uma estequiometria bem definida e que seus átomos estão em locais fixos, pois fenômenos interessantes surgem da não-estequiometria e da mobilidade iônica. Nesse sentido, a simulação computacional é uma ferramenta imprescindível para desenvolver modelos numéricos das estruturas e para entender como a estrutura atômica e eletrônica controlam as propriedades físicas e químicas dos materiais.

Os óxidos de metais de transição são centrais para a química do estado sólido devido à sua estabilidade física e química, facilidade de síntese e variedade na composição e estrutura. Esses atributos levam a um grande número de compostos sintetizados, e a capacidade de ajustar as propriedades de um composto para uma aplicação específica, com base nas suas características eletrônicas ou magnéticas^[1, 2]. Em geral, esses óxidos podem ser classificados, de acordo com a composição química, em compostos binários (razão estequiométrica de 1 metal:1 oxigênio – por exemplo, CuO), ternários (com 2 centros metálicos – LaFeO₃) e óxidos complexos ou mistos, os quais a razão metal:oxigênio é superior àquela dos óxidos binários, apresentando mais de 2 centros metálicos, como por exemplo o supercondutor YBa₂Cu₃O₇.

Quanto ao empacotamento atômico, os óxidos de metais de transição possuem uma variedade de arranjos atômicos, os quais as estruturas do tipo *corundum* (A₂O₃), perovskita (ABO₃) e espinélio (AB₂O₄) são as mais abundantes. A estrutura dos espinélios é excepcionalmente estável e aceita íons com uma ampla faixa de tamanhos e estados de valência, incluindo uma gama de substituições acopladas. Os íons de muitas das substituições acopladas entram nos sítios intersticiais de uma maneira ordenada, construindo assim superestruturas^[3]. A principal característica dos espinélios é a presença de centros metálicos com valências mistas, sendo mais comuns os estados de oxidação 2+, ocupando sítios tetraédricos, e 3+ nos sítios octaédricos.

Devido à estabilidade física e química dos espinélios há uma variedade de aplicações tecnológicas para esta classe de óxidos, com destaque para os processos catalíticos, adsorção

química, e em dispositivos eletroquímicos tais como as baterias de íons lítio^[4-7]. Considerando o universo de aplicações dos sistemas óxidos, o presente capítulo dará ênfase para dois sólidos com aplicações distintas. Contudo, os processos de oxirredução são o ponto de convergência em ambos os sistemas inorgânicos.

Os próximos 2 tópicos abordarão a hausmanita e suas aplicações na adsorção de arsênio, visto que essa espécie se configura um agente tóxico em diversos ecossistemas, principalmente em ambientes aquáticos. O desafio colocado nesta tese é propor um mecanismo de oxidação de arsênio através da redução de manganês presente na superfície de Mn_3O_4 .

Os tópicos subsequentes tratarão da potencial aplicação da akaganeita em baterias de íons lítio (*Lithium Ions Batteries - LIBs*). Nesta investigação, elaboramos um modelo capaz de simular as condições de uma *LIB* descarregada através de inserção de Li atômico na cavidade estrutural da akaganeita, e estudamos a oxidação do Li e redução de β -FeOOH. Além disso, estimamos o potencial de oxirredução do sistema LiFeOOH através de uma aproximação da equação de *Nernst*.

1.2 Mn_3O_4 : ESTRUTURA DA HAUSMANITA

Materiais a base de óxido de manganês desperta grande interesse científico devido a suas amplas aplicações, tais como adsorção molecular, troca iônica, catálise e no tratamento de água^[5, 8, 9]. Esses óxidos podem ser utilizados tanto como adsorventes para remover resíduos orgânicos da água, como catalisadores na subsequente combustão catalítica a uma temperatura relativamente baixa. Óxidos de manganês são encontrados em diversas estruturas com proporções variadas de manganês em diferentes estados de oxidação (2+, 3+ e 4+). As formas minerais são naturalmente encontradas como partículas finas ou revestimentos na crosta terrestre e no meio aquático, apresentando significativa reatividade devido a sua elevada área superficial e carga negativa, podendo atuar em processos oxidativos de compostos orgânicos e inorgânicos^[7, 10, 11].

A partir do diagrama de fases do sistema Mn-O (figura 1.1), formulado por Grundy *et al.*^[12], é possível identificar as composições pyrolusita (MnO_2), bixbyita (Mn_2O_3) e hausmanita (Mn_3O_4), todas consideradas composições estequiométricas, e a fase não-estequiométrica manganosita ($Mn_{1-x}O$). A figura 1.2 apresenta fotos desses minerais retiradas e adaptadas do *website* mindat.org.

A hausmanita é a fase mais estável do óxido de manganês e, em condições de aumento de temperatura na faixa dos 1440 K, sofre uma transformação em sua estrutura cristalina, isto é, mudança da fase α - Mn_3O_4 , cujo arranjo é do tipo tetragonal, para β - Mn_3O_4 , sistema cúbico^[12, 13]. Em baixas temperaturas, a fase α é distorcida da simetria cúbica para tetragonal por efeito Jahn-Teller dos sítios octaédricos ocupados pelos íons Mn^{3+} . O sólido – representado na figura 1.3 – pertence ao grupo espacial $I4_1/amd$ (nº141) e é representado pela fórmula $\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{3+}]_2\text{O}_4$, onde os cátions divalentes ocupam sítios tetraédricos e os cátions trivalentes localizam-se nos octaedros.

O mineral que apresenta em sua célula unitária 4 fórmulas Mn_3O_4 é considerado um semiconductor com *bandgap* na faixa de 2,50 eV^[14-16]. Quatro das seis ligações O-metal em torno dos cátions coordenados em sítios octaédricos são iônicas e apenas dois possuem caráter covalente. Por outro lado, nos sítios tetraédricos as interações O-metal são predominantemente iônicas. As ligações químicas em espinélio influenciam as posições dos cátions, a distorção da estrutura cristalina e as interações magnéticas, regulando as propriedades do material^[3, 17]. A literatura reporta o plano (001) como a superfície preferencial de clivagem da hausmanita^[18-20].

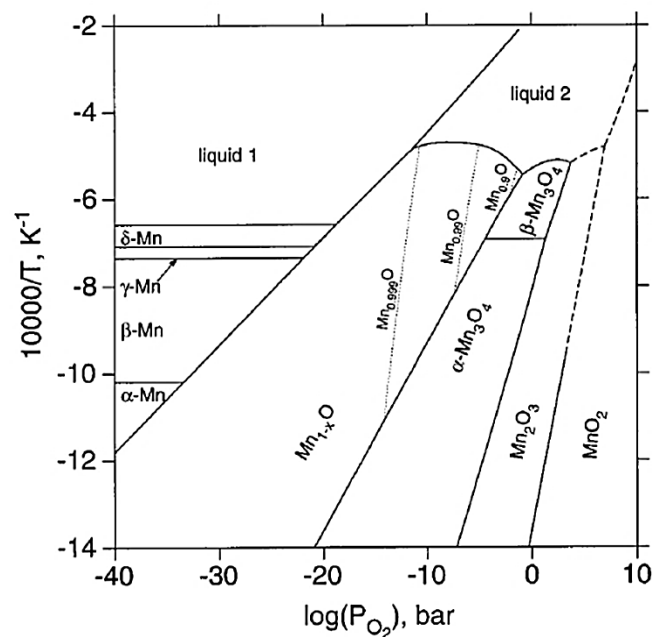


Figura 1.1 Diagrama de fases do sistema Mn-O^[12].

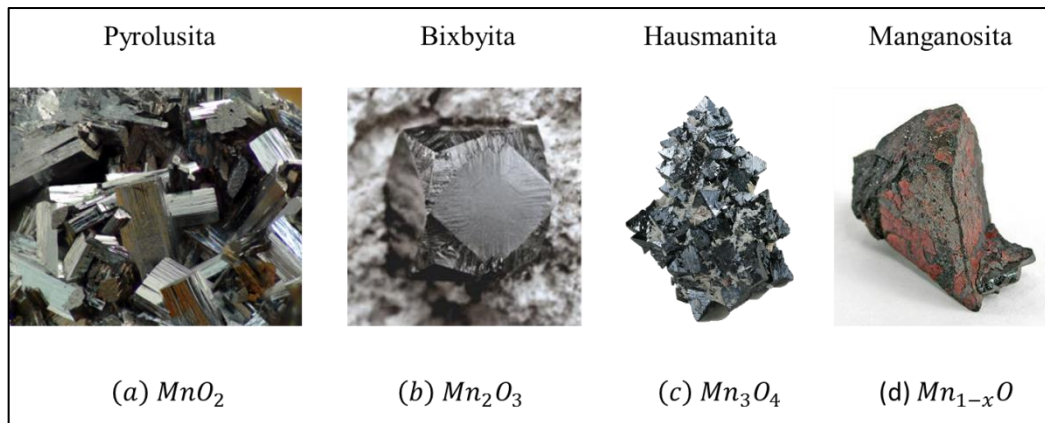


Figura 1.2 Amostras de minerais de óxidos de manganês. Imagens retiradas e adaptadas do website mindat.org.

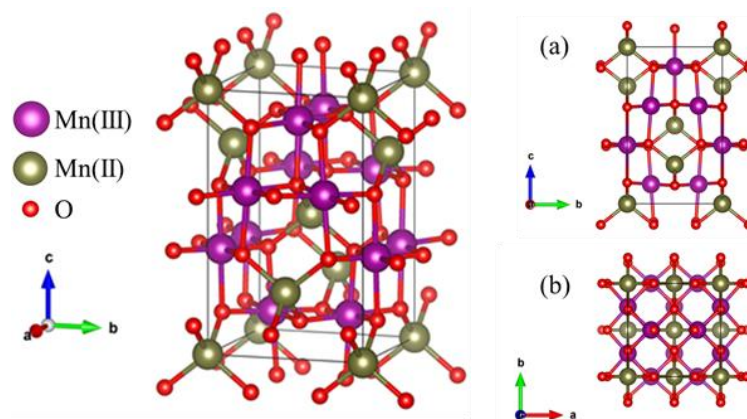


Figura 1.3 Estrutura de hausmanita. (a) visão ao longo do eixo a . (b) visão ao longo do eixo c .

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de métodos numéricos mais eficientes e o avanço da tecnologia dos computadores possibilitaram descrever, de forma mais detalhada, as propriedades físicas e químicas dos materiais. Cálculos *ab initio* combinados a estudos experimentais da adsorção de amônia em superfícies de Mn_2O_3 (222), Mn_3O_4 (211) e MnO_2 (110) foram investigados por meio da Teoria do Funcional de Densidade (do inglês *Density Functional Theory (DFT)*)^[21]. As formas geométricas otimizadas e valores de energia de adsorção mostraram que Mn_2O_3 (222) e Mn_3O_4 (211) foram mais efetivos na adsorção de NH_3 . Métodos teóricos *DFT* caracterizaram o cristal de α - MnO_2 e seu plano cristalográfico (110). Os cálculos apresentaram significativa concordância com dados experimentais, e revelaram

estados não-magnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos para MnO_2 (110), apresentando energia de superfície da ordem de $0,77 \text{ J m}^{-2}$ para o estado antiferromagnético mais estável^[22].

1.3 HAUSMANITA: ADSORÇÃO DE ARSÊNIO EM MEIO AQUOSO

Nos últimos anos, várias técnicas de tratamento e processos foram utilizadas para remover poluentes químicos da água contaminada. Entre todas as propostas, a adsorção química é o método mais popular, eficiente e econômico para purificação da água. Os processos adsorptivos têm causado verdadeiros avanços no desenvolvimento de tecnologias com aplicações ambientais principalmente como remediação de ambientes aquáticos contaminados e no tratamento de resíduos industriais. Os adsorventes usados incluem carbono ativado, argilo-minerais, zeólitas, óxidos metálicos, materiais poliméricos, compósitos com propriedades magnéticas, entre outros^[23-25].

O arsênio (As) tem ocorrência natural e está presente em todos os ambientes: na água, no solo, no ar e nos alimentos. O consumo de alimentos contendo altos níveis de As por seres humanos é associada ao câncer de pele, bexiga, pulmão, rins e dos sistemas neurológico e cardiovascular^[26]. O arsênio pode existir em diferentes estados de oxidação (5+, 3+, 0, 3-) em meio aquoso, sendo as espécies inorgânicas arsenito (As^{3+}) e arsenato (As^{5+}) predominantes na especiação química. A forma mais tóxica, mais solúvel e mais móvel é o As(III) e existe como H_3AsO_3 ou como o ânion H_2AsO_3^- , em condições ambientais moderadamente redutoras, em águas subterrâneas. A espécie As(V) é naturalmente encontrada em águas superficiais sob as formas aniônicas H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} ^[27].

A especiação do arsenato é dependente das condições de acidez ou basicidade do meio reacional e a correspondente estabilidade das espécies em função da variação do pH é dada na tabela 1.1. Assim, o pH cumpre um papel fundamental para o processo de adsorção de espécies de As(V).

Tabela 1.1: Estabilidade de espécies inorgânicas de As(V) em função da variação de pH^[27].

Faixa de pH	Espécie inorgânica de As(V)
0 – 2	H_3AsO_4
3 – 6	H_2AsO_4^-
7 – 11	HAsO_4^{2-}
12 – 14	AsO_4^{3-}

Em estudo de adsorção de oxoânions de As(III) e As(V) em nanomateriais a base de ferrita e hausmanita, Garcia *et al.*^[28] mostraram a capacidade de remoção das espécies inorgânicas de As presentes em meio aquoso através de isotermas. A investigação consistiu em realizar adsorção nos sistemas Fe₃O₄, MnFe₂O₄, 50% e 75% de Mn substituindo Fe₃O₄, e Mn₃O₄. O pH considerado satisfatório para o processo de adsorção de As(III) e As(V) foi 3,0. As soluções sólidas contendo Mn apresentaram maior capacidade de remoção frente aos demais sistemas.

Silva *et al.*^[7] sintetizaram o compósito magnético Fe₃O₄/Mn₃O₄ e realizaram adsorção de As(III) aquoso. Dados espectrais na região do infravermelho, Raman e XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) indicaram que a superfície de Mn₃O₄ foi capaz de remover o As(III) e oxidá-lo para forma As(V). Os resultados mostraram também que o As adsorvido nas amostras é a forma oxidada As(V). Os espectros Raman das espécies As(V) adsorvidas em Mn₃O₄ estão em concordância com os modelos de complexação mononuclear monodentado e bidentado. Em trabalho semelhante publicado em 2014, esse mesmo grupo de pesquisadores mostrou a capacidade oxidativa deste compósito na degradação de solução aquosa de azul de metileno, removendo 93% do pigmento^[11].

1.4 β-FeOOH: ESTRUTURA DA AKAGANEITA

Os óxidos de ferro estão entre os sistemas químicos de grande importância tecnológica, sendo conhecidas cerca de dezesseis fases puras de óxidos, hidróxidos e oxohidróxidos. Em contraste ao Fe(II) que apresenta apenas as composições FeO e Fe(OH)₂, há muitas formas de óxidos e hidróxidos de Fe(III), do tipo Fe(OH)₃ e FeOOH, além dos compostos de valência mista característicos da magnetita (Fe₃O₄)^[29, 30].

Os oxohidróxidos de ferro(III) apresentam quatro fases polimórficas estabelecidas para a composição FeOOH: goetita (fase α), akaganeita (fase β), lepidocrocita (fase γ) e feroxyhita (fase δ)^[29]. A tabela 1.2 apresenta as propriedades gerais desses polimorfos. As relações entre essas fases são mostradas na figura 1.4, e amostras desses minerais estão representados na figura 1.5. Conforme explicam Mohapatra e Anand^[30], esses compostos podem ser sintetizados por rotas químicas de via úmida. Contudo o controle do tamanho de partícula e morfologia para uma aplicação específica continua sendo uma tarefa desafiadora. Entre métodos de síntese encontram-se a precipitação química^[31], sol-gel^[32], precipitação

mediada por surfactante, precipitação em emulsão, co-precipitação por microemulsão^[33], eletrodeposição e técnica hidrotérmica assistida por microondas^[34].

As estruturas dos polimorfos de FeOOH foram determinadas por estudos de difração de raios X (DRX) e de nêutrons^[35, 36], e por espectroscopia de absorção de raios X – EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*)^[37, 38].

Tabela 1.2: Características gerais das composições polimórficas de FeOOH^[39].

PROPRIEDADES	GOETITA $\alpha - FeOOH$	AKAGANEITA $\beta - FeOOH$	LEPIDOCROCITA $\gamma - FeOOH$	FEROXYHITA $\delta - FeOOH$
Estrutura cristalina	Ortorrômbica	Monoclínica	Ortorrômbica	Hexagonal
Dimensões de rede (Å)	$a = 9,956$ $b = 3,022$ $c = 4,608$	$a = 10,546$ $b = 3,031$ $c = 10,483$ $\beta = 90,63^\circ$	$a = 3,07$ $b = 12,53$ $c = 3,88$	$a = 2,93$ $c = 4,56$
Fórmulas químicas/ célula unitária	4	8	4	2
Densidade (g/cm ³)	4,26	3,73	4,09	4,20
Tipo de magnetismo*	AFM	AFM	AFM	FM
T_C^{**} (K)	400	290	77	440 – 460

* AFM = Antiferromagnético; FM = Ferrimagnético

** T_C = Temperatura de Curie

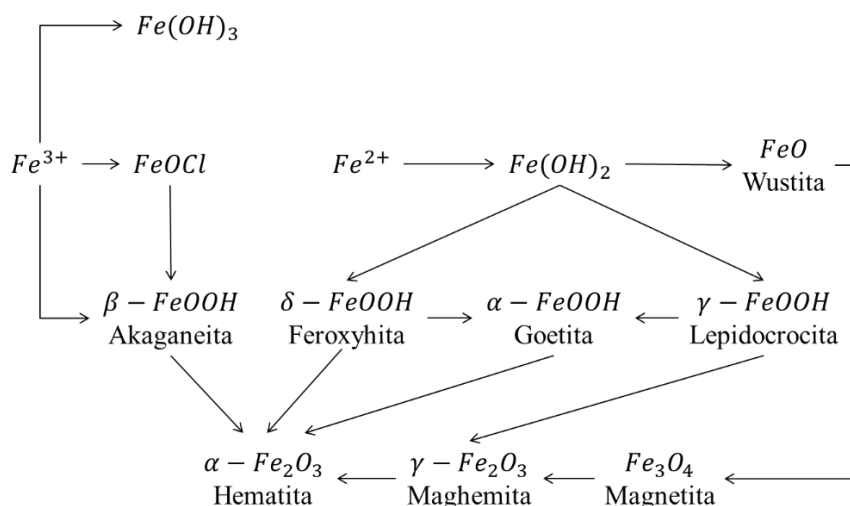


Figura 1.4 Relações entre as diferentes composições de óxidos e hidróxidos de Fe. Figura adaptada da referência [32].

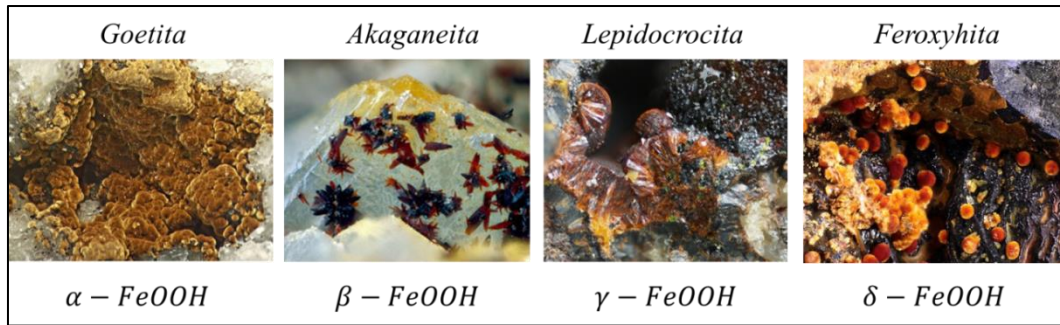


Figura 1.5 Amostras de minerais de oxohidróxidos de ferro(III). Imagens retiradas e adaptadas do website mindat.org.

Entre os oxohidróxidos de ferro(III), a akaganeita, β -FeOOH, possui estrutura cristalina do tipo hollandita, que consiste de duplas cadeias de octaedros ligados, contendo $Fe^{3+}OOH$ compartilhados por vértices que formam estruturas com grandes túneis ou cavidades^[35, 36]. Esses túneis podem ser ocupados por átomos de cloro^[40], espécie carregada negativamente, a qual é compensada pela substituição de cátions em sítios octaédricos com valência maior que o ferro, ou por adição de átomos de hidrogênio. A figura 1.6 mostra a estrutura da akaganeita baseada na simetria monoclinica I_2/m , grupo espacial nº 12. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

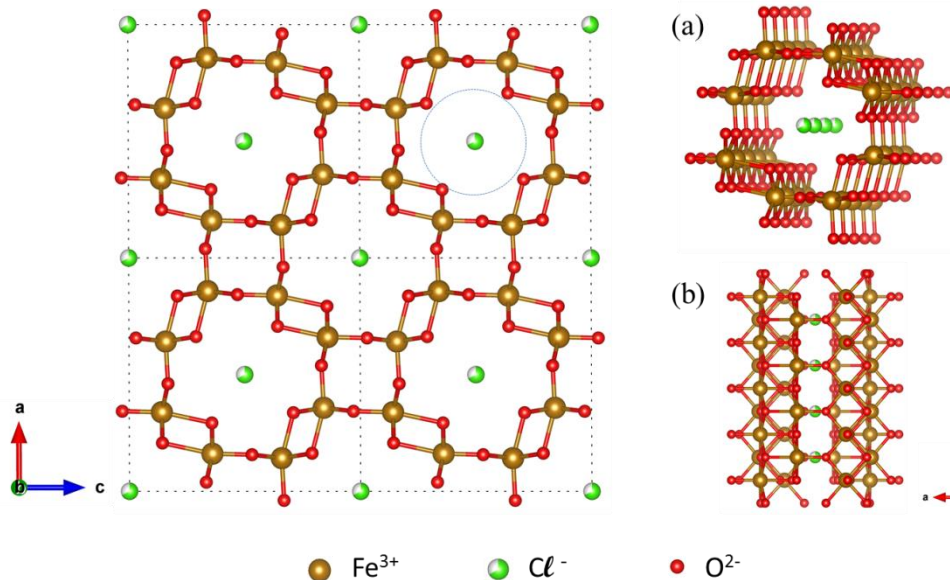


Figura 1.6 Estrutura monoclinica da akaganeita. (a) Destaque para a cavidade contendo cloreto vista ao longo do eixo *b*. (b) Vista da cavidade ao longo do eixo *c*.

Garcia *et al.*^[41] apontam que, apesar do grande número de investigações, as propriedades físicas, cristalográficas e químicas da akaganeita ainda são motivo de controvérsia, havendo discordâncias quanto ao grupo espacial. Publicações anteriores aos estudos de DRX do material indicaram a simetria tetragonal I_4/m para β -FeOOH. No entanto, o primeiro refinamento da estrutura cristalina, feita por Post e Buchwald^[36], mostrou que a simetria monoclinica I_2/m produziu melhor ajuste aos dados de DRX observados do que o arranjo tetragonal. Além disso, investigações recentes utilizando radiação síncrotron reiteraram o refinamento do arranjo cristalográfico^[35].

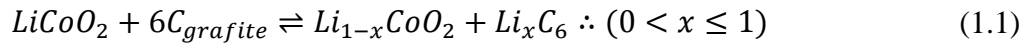
Desta forma, a simetria monoclinica deve ser o grupo espacial que melhor representa a akaganeita. Contrariando esse resultado, estudos espectroscópicos na região do infravermelho (FTIR), realizados por Weckler e Lutz^[29], sugeriram que a simetria I_4/m é mais confiável do que a I_2/m , porque a última implica que os modos de vibração translacionais são mais ativos no IR do que os experimentalmente observados.

1.5 β -FeOOH: APLICAÇÕES DA AKAGANEITA

Energia é um dos temas mais relevantes do século XXI. Com o rápido esgotamento dos combustíveis fósseis e a piora crescente da poluição ambiental causada pelo grande consumo dessa fonte energética, há uma elevada demanda para fazer uso eficiente da energia. Sendo assim, é imprescindível buscar novas fontes energéticas renováveis e limpas que possam substituir os combustíveis fósseis para permitir o desenvolvimento sustentável global. O armazenamento de energia, um passo intermediário para o uso versátil, limpo e eficiente da energia, tem recebido preocupação mundial e crescente interesse em pesquisa^[42]. Neste sentido, vários sistemas eletroquímicos de armazenamento/conversão de energia, como baterias de íons lítio (*Lithium Ion Batteries – LIBs*), capacitores eletroquímicos (*Electrochemical Capacitors – ECs*), baterias de metal-O₂ (*Metals Oxygen Batteries – MOBs*) e células de combustível (*Fuel Cells – FCs*) tem se tornado cada vez mais atraentes^[43].

As *LIBs*, originalmente desenvolvidas pela multinacional japonesa Sony há mais de 20 anos, usam compostos lamelares, tais como o óxido de lítio-cobalto (LiCoO₂) como cátodo (eletrodo positivo) e o grafite como ânodo (eletrodo negativo), além de um meio condutor não-aquoso como eletrólito. O princípio de funcionamento de uma *LIB* é baseado no processo de intercalação-desintercalação de íons Li⁺ a partir dos eletrodos, para armazenar e fornecer

energia elétrica durante o processo de carga e descarga, respectivamente^[6, 44]. A figura 1.7 mostra o esquema operacional de uma *LIB* e a equação 1.1 representa o processo químico reversível de carga e descarga da bateria.



Os capacitores eletroquímicos, também chamados de supercapacitores, são materiais que combinam as vantagens dos capacitores dielétricos convencionais e das baterias recarregáveis através de processos de adsorção de íons ou reações redox na superfície do material^[45]. São um dos candidatos mais promissores para armazenamento e conversão de energia, devido à sua alta densidade de potência e longa vida útil. No entanto, esses dispositivos apresentam ainda algumas desvantagens, incluindo a baixa densidade energética e o elevado custo de produção, os quais se constituem como os principais desafios para o avanço das tecnologias de dispositivos eletroquímicos^[46, 47].

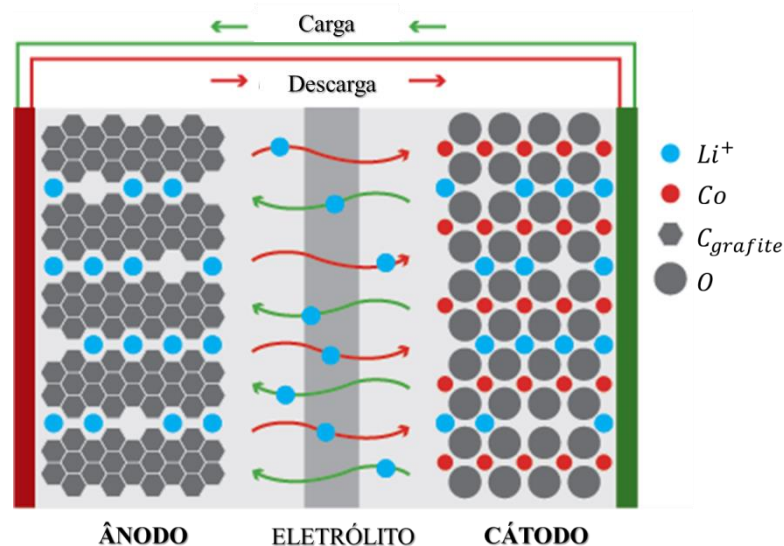


Figura 1.7 Esquema de funcionamento eletroquímico de uma *LIB*.

Deste modo, é fundamental desenvolver materiais com elevada área superficial e propriedades elétricas específicas, visando reter a densidade intrínseca de alta potência enquanto aumenta a densidade de energia do sistema.

Recentemente a akaganeita (β -FeOOH) surge como um material promissor com potencial aplicação em dispositivos eletroquímicos, devido à sua estrutura de cavidade, que facilita grandemente o transporte de eletrólitos. No entanto, a condutividade elétrica do

oxohidróxido é fraca, e a rota sintética, frequentemente conduzida em solução ácida, leva à protonação extra de grupos óxidos dentro dos octaedros do sistema, resultando na desestabilização da estrutura^[48-50].

Por meio de cálculos teóricos, Chen *et al.*^[46] verificaram que dopantes apropriados de fluoreto em β -FeOOH aumentaram significativamente a condutividade do sistema. Além disso, um certo número de ânions fluoreto incorporados na estrutura β -FeOOH são muito benéficos para o equilíbrio da protonação excedente, estabilizando assim a estrutura.

Outro grupo de pesquisadores chineses exploraram materiais anódicos de alto desempenho para LIBs flexíveis^[51]. A partir da síntese de sistemas auto-organizados a base de β -FeOOH, propuseram um possível mecanismo de crescimento da estrutura em substrato de grafite para formar *nanorods*, com morfologia porosa, área superficial elevada e crescimento direto no coletor de corrente. Os dispositivos auto-organizados manifestaram uma capacidade reversível muito elevada, cerca de 2840 mAh g⁻¹ (2,21 mAh cm⁻²), notável capacidade de 568 mAh g⁻¹ (0,43 mAh cm⁻²) em densidade de corrente de 10 A g⁻¹, desempenho de ciclagem estável e maior resistência mecânica.

1.6 OBJETO DE ESTUDO, OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Mediante a revisão de literatura apresentada ao longo deste capítulo introdutório sobre os óxidos de metais transição, verifica-se a versatilidade destes sistemas em diversas aplicações tecnológicas. Enfatizamos, essencialmente, as propriedades dos sistemas sólidos hausmanita (Mn₃O₄) e akaganeita (β -FeOOH) frente as suas aplicações nas dimensões ambiental e produção de energia renovável.

A investigação dos processos que ocorrem na interface água/sólido é ainda um grande desafio para pesquisadores experimentais e teóricos. Óxidos metálicos reagem com a água, reconstruindo a superfície e alterando a sua estabilidade química. Além disso, fatores como força iônica, pH e o eletrólito presente podem alterar de forma significativa os processos químicos que ocorrem nesta interface.

Há abundante produção científica, do ponto de vista experimental, com o sistema sólido hausmanita, suas propriedades magnéticas, estruturais, eletrônicas e sua capacidade de adsorção química para remoção de contaminantes presentes em corpos d'água em baixa concentração. Na contramão, há carência de modelos teóricos que expliquem de maneira

satisfatória os mecanismos da seletividade química do Mn_3O_4 para adsorção de íons tóxicos tais como arsênio, cádmio, chumbo, níquel, cobalto dentre outros metais pesados.

Os materiais de armazenamento de energia desempenham um papel fundamental na utilização eficiente, limpa e versátil da energia e são cruciais para a exploração de fontes renováveis. O *design* de dispositivos mais eficientes na obtenção de energia renovável é outra fronteira do conhecimento, e tem demandado esforços acadêmicos-científicos na busca de soluções economicamente viáveis para estes materiais.

Como já destacamos no início deste capítulo, o processo de oxirredução que ocorre nos dois sistemas de maneiras distintas é o fio condutor desta tese. Nossos esforços, portanto, são orientados na busca de uma proposta factível e razoável de mecanismos de oxirredução destes sistemas. Neste sentido, a modelagem teórica computacional se constitui uma ferramenta fundamental na compreensão, em nível molecular, dos mecanismos das reações que ocorrem nos sólidos (*bulk* e superfície), através de cálculos de propriedades estruturais e eletrônicas. A conexão dos dados experimentais com as propriedades estimadas na simulação computacional, permite um domínio molecular muitas vezes inalcançável pelas técnicas instrumentais tradicionalmente experimentadas.

A presente tese tem dois objetivos centrais a serem alcançados:

- I) Investigar as superfícies da hausmanita, a sua interação com a água e os mecanismos de adsorção de arsênio, bem como a compreensão do mecanismo de oxidação de As^{3+} em As^{5+} .
- II) Estudar as propriedades estruturais e eletrônicas da akaganeita, e a partir destas, propor mecanismo de reação catódica do sistema a partir da inserção de Li na cavidade estrutural de β -FeOOH, visando a otimização do processo eletroquímico de obtenção de energia renovável.

No âmbito do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia para Recursos Minerais, Água e Biodiversidade (INCT-ACQUA), importantes avanços no desenvolvimento de novos materiais a base de óxido de manganês e ferro tem sido alcançados.

Dentre os objetivos específicos temos os seguintes pontos:

- ✓ Investigar a reconstrução das superfícies dos sólidos Mn_3O_4 .
- ✓ Investigar a interação da água com este mineral.
- ✓ Investigar o mecanismo de adsorção do arsênio na superfície mais estável da hausmanita.

- ✓ Investigar o mecanismo de oxidação de As(III) catalisado pela hausmanita.
- ✓ Investigar as propriedades estruturais e eletrônicas da akaganeita.
- ✓ Investigar o mecanismo de reação catódica na presença de Li^+ no sólido $\beta\text{-FeOOH}$.
- ✓ Estimar o potencial redox do complexo Li-akaganeita através da aproximação de *Nernst*.

Esta tese está organizada em 6 capítulos, os quais este primeiro foi dedicado a fazer uma revisão de literatura acerca dos sólidos inorgânicos hausmanita (Mn_3O_4) e akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) em aplicações de oxirredução. O capítulo 2 trata dos fundamentos teóricos e metodológicos aplicados no desenvolvimento deste trabalho, com ênfase na Teoria do Funcional de Densidade e sua aplicação em sólidos cristalinos. No capítulo 3 abordaremos o estudo do *bulk* e das superfícies de clivagem da hausmanita. O capítulo 4 apresenta os resultados alcançados no estudo de adsorção de água, arsenito e arsenato na superfície (001) de Mn_3O_4 , bem como o mecanismo de oxidação de As^{3+} em As^{5+} . O capítulo 5 trata dos resultados do estudo da akaganeita e suas propriedades eletroquímicas na presença de Li^+ . Finalmente no capítulo 6 apresentamos nossas conclusões e considerações sobre os sistemas investigados, e perspectivas de investigações na temática.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS E METODOLÓGICOS

Este capítulo visa apresentar os aspectos teóricos e metodológicos utilizados no desenvolvimento desta tese. Sabemos que a teoria quântica é um assunto bastante extenso, bem como sua implementação computacional requer formalismos matemáticos nem sempre triviais. Portanto enfatizamos aqui que não é nosso objetivo o tratamento dos postulados da mecânica quântica com todo o seu rigor matemático. Destacaremos os principais fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade para melhor compreensão da metodologia empregada neste trabalho. Ao final seguem as referências sugeridas para maior aprofundamento do assunto.

2.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

O campo de investigação da estrutura eletrônica de sistemas químicos encontra-se em um momento importante de seu desenvolvimento com a formulação de novas teorias e de avanços em pesquisa básica, novos algoritmos e métodos computacionais mais eficientes. Atualmente, é factível determinar muitas propriedades de materiais diretamente da aplicação das aproximações fundamentais da química quântica – que visa obtenção de soluções para a equação de Schrödinger e, conseqüentemente, para estimar as propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Além disso, tais propriedades fornecem novas percepções sobre problemas cruciais em física, química e ciência dos materiais^[52-54].

De modo crescente, cálculos de estrutura eletrônica têm se tornado uma ferramenta essencial para experimentalistas e teóricos para compreensão de características da matéria, fazendo previsões específicas para materiais reais e fenômenos experimentalmente observáveis^[52]. Não obstante, um dos gargalos da química quântica é a falta de solução exata da equação de Schrödinger para modelos químicos com mais de um elétron, o que necessariamente leva a comunidade científica a desenvolver soluções aproximadas para tais sistemas químicos^[55].

Nesse sentido, diversos métodos aproximados para calcular propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos são desenvolvidos em grupos acadêmicos, tais como cálculos semi-empíricos, Monte Carlo, simulação por dinâmica molecular, método *GVB* (*Generalized Valence Bond*), métodos perturbativos, método interação de configurações (*CI*)^[53, 55]. Há que

se chamar a atenção para um método que é ponto de partida para aproximações mais acuradas, portanto, central para química: aproximação Hartree-Fock (*HF*). Este método auto-consistente trata a repulsão inter-eletrônica como uma média e é equivalente à aproximação da teoria dos orbitais moleculares^[56].

Ressaltamos que ao longo deste capítulo, bem como de todo o presente manuscrito, consideraremos a aproximação de Born-Oppenheimer (*BO*), que trata o movimento dos núcleos atômicos desacoplados do movimento dos elétrons^[56]. Essa aproximação é especialmente válida em casos moleculares em que prevalecem ligações covalentes e iônicas, consideradas interações fortes. Assim, o Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular contendo M núcleos e N elétrons, desprezando-se os efeitos relativísticos, pode ser descrito, em unidades atômicas, pela equação (2.1). Nesta, i e j representam os elétrons, A e B os núcleos atômicos, \vec{r}_i e \vec{R}_A , as respectivas coordenadas do elétron i e do núcleo A , e Z_A o número atômico do átomo A ^[53, 57].

$$\hat{H}^{BO} = - \underbrace{\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|}}_{\hat{U}} + \underbrace{\sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_e} + \underbrace{\sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}}_{\hat{E}_{rep}}. \quad (2.1)$$

Na mesma equação, \hat{T} é o operador energia cinética, \hat{V}_e , operador de repulsão inter-eletrônica, incluindo a repulsão coulombiana e todos os termos não-clássicos (troca-correlação), e \hat{U} é o potencial externo relacionado aos elétrons devido às cargas nucleares. O termo \hat{E}_{rep} refere-se a repulsão entre os núcleos atômicos A e B , descritos pelas coordenadas \vec{R}_A e \vec{R}_B , respectivamente.

A implementação computacional do método *HF* tem significativa popularidade uma vez que é capaz de descrever a geometria e as características eletrônicas de moléculas orgânicas de maneira satisfatória. Contudo, o referido método não inclui em seu formalismo a descrição da energia de correlação eletrônica, essencial para sistemas contendo metais de transição^[56].

A partir da aproximação *HF* surgiram outras derivações, com destaque para o método simplificado proposto por Slater^[58] nos anos 1950, que ajustou o termo de troca da equação *HF* para um campo potencial médio, possibilitando um cálculo mais simples da energia de troca para sistemas contendo mais elétrons.

Outra derivação, a qual trataremos aqui com maior ênfase e profundidade, é a Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*, do inglês *Density Functional Theory*), o qual estabelece uma relação entre a densidade eletrônica e um funcional de energia^[57, 59]. Diferentemente da aproximação *HF*, a *DFT* é uma metodologia correlacionada, visto que apresenta explicitamente os efeitos de troca e correlação eletrônica em seu formalismo.

A *DFT*, a exemplo de outros modelos teóricos, apresenta vantagens e limitações metodológicas – o tratamento da dimensionalidade do problema multi-eletrônico, em tese, é reduzido, visto que a *DFT* utiliza a densidade eletrônica do sistema como variável básica, em detrimento da função de onda. Entre as vantagens tem-se a capacidade de descrição de sistemas mais complexos, contendo muitos átomos, tais como os sólidos. A prova se dá por meio da obtenção de resultados calculados com precisão muito próximos aos dados experimentais disponíveis, com um custo computacional menor em comparação com outras aproximações, que utilizam o termo de correlação eletrônica em seu formalismo de maneira explícita, tais como os métodos pós-Hartree-Fock, *coupled-cluster*, entre outros^[53, 55, 60].

2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A utilização da densidade eletrônica para descrição de propriedades de materiais remonta ao período de transição entre o final do século XIX e início do XX, logo após a descoberta dos elétrons por J.J. Thomson em 1897. Em 1900, Drude^[61] elaborou um modelo para condutividade elétrica de materiais metálicos, que consistiu na aplicação da bem-sucedida teoria cinética dos gases a um metal, considerado como gás de elétrons, obtendo relativo êxito na descrição da lei de Ohm. Nos anos 1920 e 1930, Thomas, Fermi e Dirac, trabalhando de maneira independente e a partir de fundamentos estatísticos, desenvolveram um funcional da densidade eletrônica para a energia de sistemas atômicos, baseado no modelo do gás homogêneo de elétrons, considerando a disposição uniforme destas partículas no espaço^[62-65].

A partir da publicação, em 1964, de dois teoremas elaborados por P. Hohenberg e W. Kohn estabelece-se a pedra fundamental da *DFT*^[59, 66-68]. No primeiro teorema, eles demonstraram que o potencial externo em que um sistema eletrônico está submetido é obtido de forma inequívoca a partir da densidade eletrônica. O número de elétrons (calculado pela integral da densidade eletrônica sobre todo o espaço) e o potencial externo definem completamente o sistema contendo N -elétrons e, conseqüentemente, todas as suas propriedades

são determinadas unicamente pela densidade eletrônica do estado fundamental (ρ) do sistema. Provaram ainda que diferentes sistemas, os quais são caracterizados por diferentes potenciais externos para os elétrons, devem ter diferentes densidades eletrônicas e, conseqüentemente, diferentes funções de onda. A figura 2.1 ilustra um fluxograma da conexão entre as variáveis básicas da *DFT*.

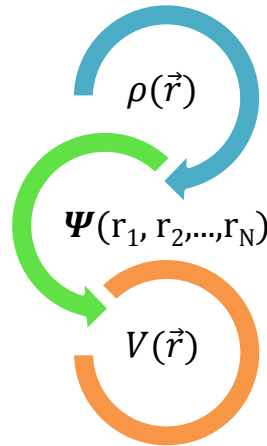


Figura 2.1 Conexão entre as variáveis básicas da *DFT*.

O segundo teorema trata do princípio variacional para a *DFT*, estabelecendo que havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, atendendo às condições $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, a energia total de um sistema será sempre maior ou igual a energia exata do sistema. Com esses dois teoremas, a *DFT* pode ser considerada uma teoria exata, representada matematicamente por meio das equações (2.2) e (2.3):

$$E_0 = E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] \\ &+ \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Cada um dos termos nas equações 2.2 e 2.3 é definido como valores esperados do operador correspondente com relação somente à função de onda do estado fundamental pertencente a ρ . Na equação (2.2) a variável $T[\rho]$ corresponde ao funcional da energia cinética, $V_{ne}[\rho]$ descreve a interação dos elétrons com os núcleos atômicos e $V_{ee}[\rho]$, reúne as energias de todas as interações clássicas e não-clássicas elétron-elétron. A equação (2.3) pode ser simplificada a $E[\tilde{\rho}] = \langle \Psi[\tilde{\rho}] | \hat{H} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle$, que traz implicações importantes: primeiro, não há um

caminho fácil para encontrar funções de onda $\Psi[\tilde{\rho}]$ que representem $\tilde{\rho}$. Segundo, a energia cinética e as interações elétron-elétron não podem ser obtidas, de maneira precisa e exata, como funcionais de $\tilde{\rho}$.

2.2.1 Equações de Kohn-Sham

Embora Hohenberg e Kohn tenham provado que a energia eletrônica de um sistema pode ser completamente determinada apenas por sua densidade eletrônica, seguindo o princípio variacional, eles não propuseram nenhum procedimento para efetuar esse cálculo. Em 1965, Kohn e Sham^[69] publicaram uma metodologia para realizar cálculos de funcional de densidade. Eles partiram da ideia de utilizar orbitais para calcular a energia cinética de forma simples, com nível de precisão razoável, tratando uma correção residual separadamente.

De acordo com Levy^[70], o método Kohn-Sham (*KS*) consiste em utilizar um sistema de referência no qual os elétrons não interagem, mas apresentam a mesma densidade eletrônica de um sistema real. Resolve-se a equação de *Schrödinger* incluindo um potencial local, devido ao sistema não-interagente de elétrons. Considerando um sistema com M -elétrons não-interagentes com Hamiltoniano:

$$H_s = -\sum_i^M \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^M v_s(\vec{r}_i) = \sum_i^M h_s, \quad (2.4)$$

sendo:

$$h_s = \frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i), \quad (2.5)$$

na qual H_s é um operador hamiltoniano que descreve um sistema de M -elétrons que não interagem, de modo que os termos de repulsão inter-eletrônica não estão presentes, e a densidade eletrônica é exatamente a mesma do sistema de elétrons interagentes. A primeira somatória refere-se a energia cinética do sistema não-interagente, e a segunda somatória a contribuição de potenciais locais desses M -elétrons. Sendo assim, a introdução de orbitais φ_i faz com que todas as densidades eletrônicas fisicamente aceitáveis para o sistema de elétrons não-interagentes sejam descritas por meio de (2.6):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^M |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.6)$$

Seja o funcional universal de *HK* ($F_{HK}[\rho]$) em sua forma simplificada em que o termo de interação elétron-elétron foi separada em duas contribuições:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.7)$$

Nesta equação, $T_s[\rho]$ representa o funcional da energia cinética, $J[\rho]$ é o funcional de energia de interação coulombiana clássica, e as demais interações são agrupadas no funcional da densidade eletrônica de troca-correlação (XC) $E_{xc}[\rho]$. Fazendo os desdobramentos dos dois primeiros termos da equação (2.7), tem-se:

$$T_s[\rho] = \sum_i^M \left\langle \varphi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i^{KS} \right\rangle, \quad (2.8)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.9)$$

O funcional de troca-correlação eletrônica E_{xc} , como pode ser constatado na equação (2.10), contém a diferença entre a energia cinética exata e T_s , além da parte não-clássica de V_{ee} . Tudo que ainda é desconhecido na *DFT* encontra-se no potencial de troca-correlação.

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (2.10)$$

Resolvendo a equação de *Schrödinger*, obtêm-se os orbitais de 1 elétron de *KS*:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right) \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}. \quad (2.11)$$

A conexão entre o sistema referencial e o real é estabelecida por meio do potencial efetivo, V_{ef} , dado pela equação (2.12):

$$V_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}). \quad (2.12)$$

Na equação 2.12, do lado direito, o primeiro termo corresponde ao potencial externo sentido pelo elétron localizado em \mathbf{r} , o segundo termo, o potencial devido a interação coulombiana, e o terceiro corresponde ao potencial de troca e correlação (V_{xc}), definido pela equação (2.13).

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.13)$$

As equações (2.11 – 2.13) são conhecidas como equações de Kohn-Sham^[62, 69, 71]. Considerando que o potencial efetivo depende da densidade eletrônica, esta por sua vez, depende da função de onda, φ_i , que depende do potencial efetivo. Sendo assim, as equações *KS* devem ser solucionadas por métodos iterativos, como ilustrado na figura 2.2.

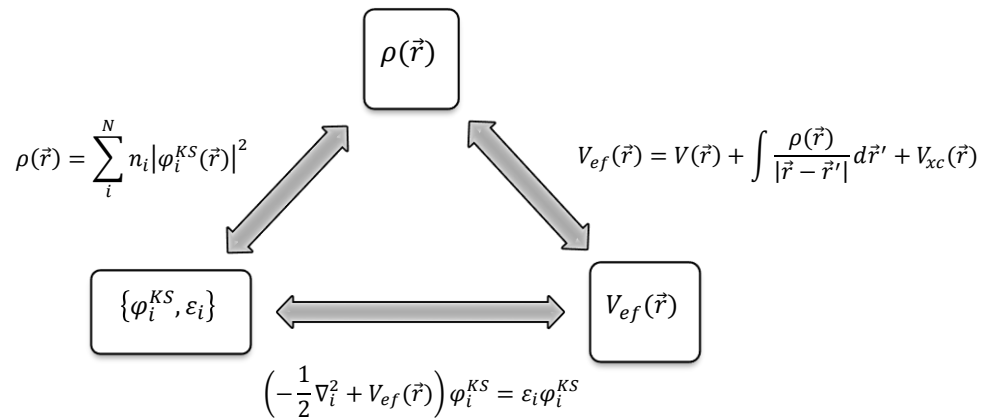


Figura 2.2 Ciclo auto-consistente *KS* adaptado da referência [2].

Ao final do ciclo *KS-SCF* (*Kohn-Sham Self-Consistent Field*), várias propriedades podem ser calculadas, sendo que a mais importante é a energia total do sistema, que pode ser avaliada a partir da equação (2.14):

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc} - \int \rho(\vec{r})V_{xc}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.14)$$

Em tese, as equações *KS* são exatas visto que incorporam totalmente os termos de troca-correlação. A grande dificuldade da *DFT* está no cálculo do último termo – V_{xc} , pois a ausência de uma fórmula explícita para esse, limita os cálculos da energia do sistema. Em termos práticos, não se tem conhecimento de um funcional E_{xc} exato. No entanto, há vasta literatura que descreve aproximações para o funcional de troca e correlação, tema que será abordado sucintamente na próxima seção.

2.2.2 Funcional da densidade eletrônica para troca-correlação

O cálculo da energia mais próxima da exata tem como requisito fundamental um excelente potencial V_{xc} , obtido a partir da derivação do funcional de energia de troca e correlação (E_{xc}) em função da densidade eletrônica ρ , equação (2.13). A aproximação utilizada para o funcional E_{xc} e a maneira com que os orbitais *KS* são construídos distingue as diferentes metodologias da *DFT*^[72, 73].

Há diversas aproximações que descreve o funcional E_{xc} . A proposta mais simples é a aproximação da densidade local (*Local-Density Approximation - LDA*)^[71, 74, 75], em que o funcional da energia de troca-correlação baseia-se em uma distribuição homogênea de elétrons

com densidade equivalente ao valor de $\rho(\vec{r})$, no ponto r . A equação (2.15) descreve o funcional *LDA* como segue:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (2.15)$$

Nesta equação, ε_{xc}^h é o operador energia de troca e correlação por elétron do gás homogêneo de elétrons, com densidade $\rho(\vec{r})$. Este operador pode ser escrito como único termo ou na forma decomposta, separando-se o termo de troca de um elétron no gás uniforme de elétrons ($\varepsilon_x(\rho)$) e de correlação ($\varepsilon_c(\rho)$), o qual não se conhece uma forma explícita deste termo. Os funcionais *LDA* tiveram grande êxito na descrição de moléculas orgânicas e sistemas metálicos, sendo os funcionais *VWN* e *PZ*^[75, 76] largamente utilizados, o primeiro desenvolvido por Vosko, Wilk e Nusair, em 1980, e o segundo por Perdew e Zunger, no mesmo ano.

Por um período relativamente longo, a *LDA* foi a única aproximação disponível para o cálculo de E_{xc} , o que impediu descrições mais acuradas de sistemas químicos pela *DFT*. Este fato impulsionou o desenvolvimento de novas metodologias através da inserção de informações suplementares sobre a densidade eletrônica, pela inclusão de seu gradiente, $\nabla\rho(r)$. Assim, partindo-se da ideia da expansão do gradiente, surge uma nova proposta para os funcionais *XC*, conhecida como aproximação do gradiente generalizado^[77, 78] (*Generalized Gradient Approximation - GGA*). Estes funcionais de *XC* tiveram sucesso notável na descrição de sistemas químicos complexos, podendo ser representados genericamente por meio das equações (2.16 - 2.18). A forma de modelar o termo $F(s)$ define os diferentes funcionais *GGA*.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int F(s) \rho^{4/3} d\vec{r}, \quad (2.16)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{(2k_F\rho)}, \quad (2.17)$$

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}. \quad (2.18)$$

Entre os funcionais *XC* mais populares, destacamos *BLYP*, *PW86*, *PW91* e *PBE*^[72, 78-87], sendo que os dois últimos foram desenvolvidos sem a inclusão de parâmetros empíricos, caracterizando a *DFT* como método *ab initio*.

2.3 SISTEMAS PERIÓDICOS: CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE DE ONDAS PLANAS

Nesta seção e na próxima, abordaremos sucintamente a aplicação do teorema de Bloch aos sistemas periódicos bem como a combinação deste teorema com a *DFT* para descrição de propriedades eletrônicas de sólidos. Nossa abordagem está fundamentada nos textos de Charles Kittel^[88], Efthimios Kaxiras^[89], Neil W. Ashcroft^[61], David J. Singh^[90], Robert A. Evarestov^[91] e Martijn Marsman^[92].

Sólidos cristalinos podem ser definidos como células unitárias que se repetem periodicamente através de todo espaço, formando as redes de Bravais^[61, 91], caracterizados por vetores cristalográficos $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$, que por sua vez, definem um vetor translação \vec{R} .

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, n_i \in \text{inteiros} \quad (2.19)$$

Os vetores \vec{a}_i que aparecem na equação (2.19) são conhecidos como vetores primitivos, sendo geradores de rede ou se estendendo sobre a rede. Portanto, uma estrutura cristalina consiste de cópias idênticas da mesma unidade física, chamada de base, transladada por todos os vetores de uma rede de Bravais.

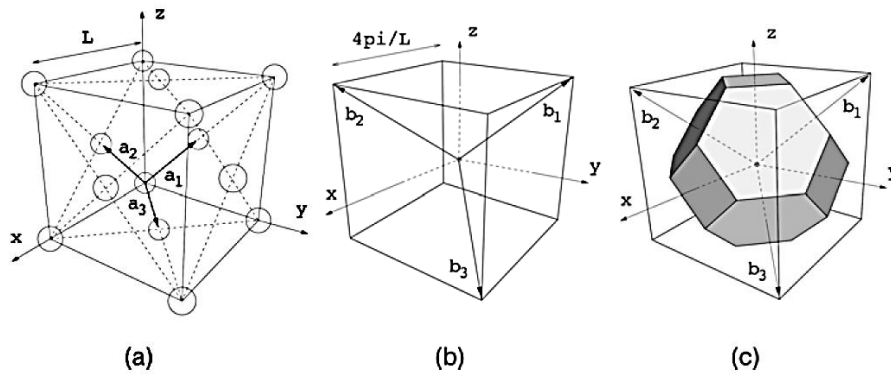


Figura 2.3 Sistema cúbico de face centrada (*fcc*). (a) Vetores primitivos. (b) Espaço recíproco. (c) Primeira zona de Brillouin. Reproduzido da referência [41].

A figura (2.3) ilustra um sistema cúbico de face centrada e seus vetores primitivos. A partir desta ilustração, (a) representa o espaço real das coordenadas cristalográficas, (b) representa a rede recíproca, que consiste em um conjunto de todos os vetores de onda \vec{K} que produzem ondas planas com a periodicidade da rede de Bravais em questão – o espaço

recíproco, portanto, é definido pelos vetores $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ de modo a satisfazer a condição $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, sendo δ_{ij} delta de *Kronecker*. Tal como foi definido o vetor \vec{R} a partir do espaço real, pode-se definir um vetor de translação \vec{G} que une dois pontos equivalentes no espaço recíproco, equação (2.20). Em (c) tem-se a representação da primeira zona de Brillouin (zB), que corresponde ao conjunto de pontos no espaço k que pode ser alcançado a partir da origem sem que se cruze nenhum plano de Bragg^[89].

$$\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3, m_i \in \text{inteiros} \quad (2.20)$$

Embora não desenvolveremos os detalhes da construção da primeira zona de Brillouin, é importante ressaltar a relevância da rede recíproca em grande parte dos estudos analíticos de sistemas periódicos, por exemplo, sua aplicação em difração de raios X, bem como no estudo de propriedades eletrônicas^[61, 92]. Cálculos de estrutura eletrônica de um sólido é um problema que envolve muitos elétrons, visto que o Hamiltoniano completo de um sólido contém além dos potenciais monoelétrônicos, que descrevem as interações dos elétrons com os núcleos atômicos, também os potenciais das interações elétron-elétron. Considerando uma aproximação de partícula independente, as interações são representadas por um potencial efetivo monoelétrônico $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$.

Com base na periodicidade do potencial U de sólidos, o teorema de Bloch^[90, 92] estabelece que, sob condições de contorno apropriadas, os autovetores das equações *KS* de um elétron, $\psi_{nk}(\vec{r})$, podem ser escritos como o produto de uma onda plana e uma função com a periodicidade da rede de Bravais, como segue:

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r}) \cdot e^{(ik \cdot \vec{r})} \quad (2.21)$$

onde

$$u_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{nk}(\vec{r}), \forall R = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i | n_i \in \mathbb{Z} \quad (2.22)$$

As correspondentes autoenergias são periódicas no espaço recíproco:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k} + \vec{G}), \forall \vec{G} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{b}_i | m_i \in \mathbb{Z} \quad (2.23)$$

Fazem-se necessárias algumas observações acerca do teorema ora posto. Primeiramente, Bloch introduziu um vetor de onda \vec{k} , que desempenha função essencial no problema geral de movimento em um potencial periódico - \vec{k} é um número quântico característico da simetria translacional de um potencial periódico. Segundo, é suficiente que \vec{k} seja descrito na primeira zB. Terceiro, o índice n presente na equação (2.21), para um dado \vec{k} , indica muitas soluções para a equação de Schrödinger. As autofunções e autovalores são funções periódicas de \vec{k} no espaço recíproco, atribuindo-se os índices n aos níveis de energia tem-se:

$$\psi_{n,k+K}(\vec{r}) = \psi_{nk}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

$$\varepsilon_{n,k+K} = \varepsilon_{nk} \quad (2.25)$$

Em suma, isso leva a uma descrição dos níveis de energia monoelétrônicos em um potencial periódico em termos de um conjunto de funções contínuas ε_{nk} . As informações contidas nessas funções são denominadas estrutura de banda do sólido.

As dificuldades metodológicas de convergência de cálculos *SCF* para sistemas periódicos devido às condições de fronteira, tornam conveniente a expansão de $u_{nk}(\vec{r})$ em um conjunto de bases discretas de ondas planas $\sum_G C_{i,k+G} e^{iG \cdot \vec{r}}$, o que nos permite reescrever a equação (2.21):

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,k+G} e^{i(k+G) \cdot \vec{r}} \quad (2.26)$$

Na equação (2.26), \vec{r} é um vetor no espaço real, \vec{k} e \vec{G} vetores no espaço recíproco, $C_{i,k+G}$ são os coeficientes de expansão variacional. A equação 2.26 indica uma descrição eletrônica mais precisa de sistemas fazendo-se a expansão em um número infinito de ondas planas, o que torna o procedimento metodológico impraticável, visto que aumenta o custo computacional e o tempo de cálculo. Em termos práticos, observa-se que os coeficientes $C_{i,k+G}$ para as ondas planas com pequenos valores de energia cinética – calculadas por meio da expressão $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ – são geralmente mais relevantes do que as ondas planas com elevada energia cinética^[92]. Sendo assim, pode-se omitir o conjunto de onda planas, utilizando-se nos cálculos apenas ondas planas em uma faixa de energia conhecida como energia de corte, isto é, um conjunto de funções de base finito e discreto.

2.4 APROXIMAÇÃO DOS PSEUDOPOTENCIAIS

Sob a ótica do custo computacional, a expansão em um conjunto de funções de base de ondas planas para sistemas sólidos é inadequada para descrever estados localizados. Para tornar possível o cálculo de energia do sistema, seria necessário um número elevado de funções de onda para tratar os elétrons mais internos dos átomos – conhecidos como elétrons de caroço. Uma alternativa que viabiliza o cálculo consiste na aproximação do pseudopotencial, em que os elétrons de caroço são substituídos por um potencial adequado e a função de onda que descreve os elétrons de valência é expandida em um conjunto menor de funções de base.

De acordo com Marsman^[92], existem duas aproximações inter-relacionadas com a expansão das ondas planas para descrever, de maneira mais prática, as rápidas oscilações das funções de onda próximas ao núcleo. O método do núcleo congelado (do inglês, *frozen core*) reconhece o fato de que a maioria das propriedades físicas dos materiais é amplamente determinada pelos elétrons de valência dos átomos constituintes. Assim, podem-se estimar as funções de onda dos elétrons de caroço para cada constituinte, e mantê-los fixos, ou congelados, no curso de cálculos subsequentes, reduzindo assim o número de funções de onda que têm de ser calculados.

A aproximação do pseudopotencial consiste na substituição do potencial iônico, que surge a partir da carga nuclear e da densidade de carga do núcleo congelado, por um pseudopotencial eficaz que é facilmente representável em um conjunto de base de ondas planas^[90]. O pseudopotencial, ilustrado na figura 2.4, é escolhido de tal maneira que dá origem a um conjunto de pseudofunções de ondas, e que as suas propriedades de dispersão para esse conjunto de funções de onda são idênticas às propriedades de dispersão do potencial iônico real agindo sobre as verdadeiras funções de onda de valência.

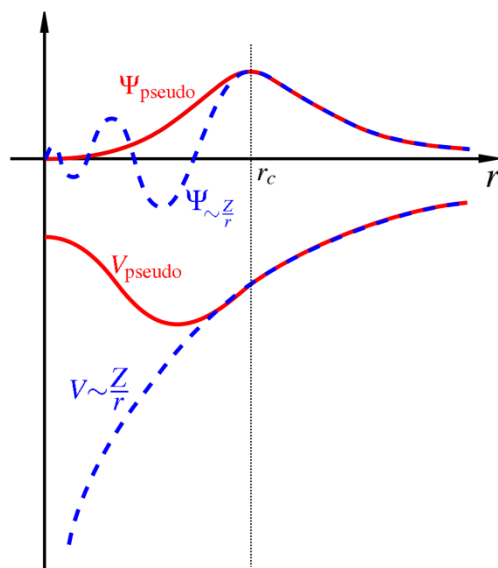


Figura 2.4 Representação gráfica de um pseudopotencial. Em azul, uma função de onda de valência e o potencial de Coulomb sentido pelos elétrons. Em vermelho, uma pseudofunção de onda e seu respectivo pseudopotencial. A variável r_c é o raio de corte.

Há uma razoável diversidade de formalismos e metodologias de construção de pseudopotenciais^[93-97]. Conforme destacado por Soares Jr^[98], os pseudopotenciais podem ser agrupados em duas grandes categorias: (a) pseudopotenciais empíricos e (b) pseudopotenciais *ab initio*. Estes últimos são construídos de maneira que se obtenham soluções da equação de *Schrödinger* para sistemas atômicos.

Nos anos 90, algumas formulações de pseudopotenciais chamaram a atenção da comunidade científica^[99, 100]. A proposta de Vanderbilt, conhecido como método *ultrasoft* (*US*), representou importantes avanços em aplicações de cálculos de sistemas sólidos contendo metais de transição 3d. A formulação *US* consiste na construção do pseudopotencial em etapas. Primeiro, partindo-se de um átomo de referência, calcula-se um potencial relativo a todos os elétrons. A seguir, estima-se um potencial local (suave) tal que seja satisfeita a condição de similaridade entre os dois potenciais para $r > r_c$, região de valência. No núcleo atômico ($r < r_c$) há uma carência de carga que é compensada com a participação do pseudopotencial no ciclo *SCF*.

Embora o processo de obtenção de um pseudopotencial seja relativamente simples, não há garantias de que os bancos de dados que contém uma variedade de pseudopotenciais serão capazes de descrever o sistema de maneira satisfatória^[60].

2.5 MÉTODO PAW (*PROJECTOR AUGMENTED-WAVE*)

Uma alternativa aos pseudopotenciais é a utilização do método *PAW* (*Projector Augmented-Wave*), proposto por Peter Blöchl^[101], uma modificação do método originalmente proposto por Slater^[102]. Não temos como objetivo deste texto discutir os detalhes matemáticos que regem o *PAW*. Apresentaremos em linhas gerais as ideias que direcionam essa metodologia.

O ponto de partida desse método é o uso de uma função de onda auxiliar suave ($|\tilde{\psi}_i\rangle$), evitando as complicações da função de onda real ($|\psi_i\rangle$) próximo ao núcleo. O índice i , usado nas funções de onda, está relacionado as funções de um elétron. Teoria de transformação é utilizada para se obter a função de onda real, a partir da função auxiliar, como indicado na eq. (2.27), sendo \tilde{T} um operador de transformação^[103, 104].

$$|\psi_i\rangle = \tilde{T}|\tilde{\psi}_i\rangle \quad (2.27)$$

Em termos práticos, o átomo é dividido em duas partes: uma região interna próxima ao núcleo, na qual a função de onda apresenta o comportamento mais complicado e a região externa, ilustrado na figura 2.5. A função de onda auxiliar é construída através da expansão em um conjunto de funções de base localizadas da região interna do átomo, a qual é considerada invariante, sendo calculada apenas uma vez. Na região externa, utiliza-se as ondas planas.

A principal vantagem do método *PAW* sobre os pseudopotenciais reside no fato de que todos os elétrons do sistema sob estudo recebem um tratamento matemático, e não apenas os elétrons de valência. Tal metodologia torna as informações da região próxima ao núcleo mais acessíveis, o que garante uma transferabilidade mais eficiente que os métodos de pseudopotenciais^[104].

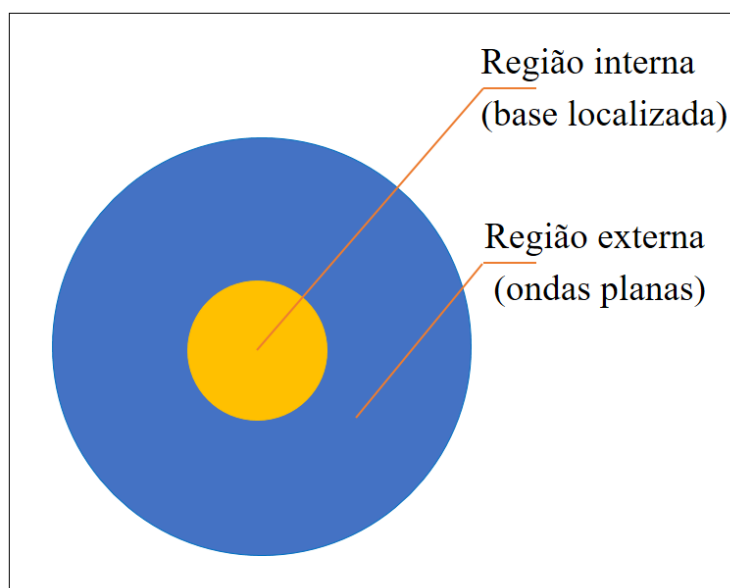


Figura 2.5 Representação de fragmentação de um átomo no método *PAW*.

2.6 ESTADOS DE TRANSIÇÃO E *NEB* (*NUDGED ELASTIC BAND*)

Processos elementares em superfícies sólidas, como adsorção, são muito importantes para uma ampla variedade de aplicações tecnológicas, incluindo a catálise heterogênea e as indústrias de semicondutores. Tem sido desafiador para a modelagem computacional de materiais, determinar, com precisão, a lei de velocidade de reações químicas e processos de difusão em sólidos e superfícies. Principalmente porque requer não apenas a determinação dos mínimos de estado inicial e final na superfície de energia potencial (*Potential Energy Surface - PES*) através da qual a reação prossegue, mas também a determinação do estado de transição (*Transition State - TS*) de baixa energia relevante que conecta esses mínimos locais^[105].

A trajetória específica em uma reação que fornece o menor aumento de energia é conhecida como caminho de menor energia (*Minimum Energy Path - MEP*). O *MEP* é obtido a partir da projeção de um conjunto de imagens do sistema entre os estados inicial e final (reagente e produto), passando de um mínimo para outro, alcançando um ponto de sela qual seja o ponto de maior energia dentro dessa trajetória, definindo assim o *TS*^[106].

Um algoritmo usualmente utilizado para sistemas periódicos é chamado *Nudged Elastic Band (NEB)*^[105, 107, 108]. Caracteriza-se pela obtenção de uma sequência de réplicas (imagens) e cada uma é conectada a vizinha por uma mola virtualmente definida, de constante

k . A interação entre essas molas simulam uma banda ou fita elástica (*elastic band*) que garante a continuidade do caminho de reação. A otimização no *NEB* envolve a minimização das forças que atuam em todas as imagens, orientando-as para o *MEP*. A figura 2.6 apresenta a decomposição das forças que atuam em um cálculo *NEB*^[107].

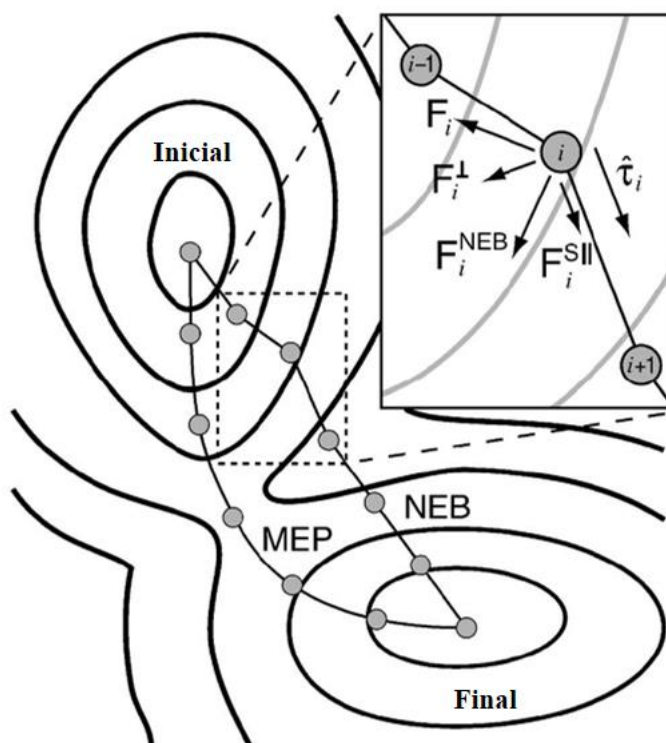


Figura 2.6 Esquema de um cálculo *NEB*. Imagens de *MEP* e *NEB* representados pelas esferas cinzas. Destaque para as componentes das forças usadas na convergência dos cálculos. Figura adaptada da referência [105].

Para fazer os desdobramentos das forças é necessário estimar um vetor tangente em relação ao caminho de reação em cada imagem ($\hat{\tau}_i$), e cada interação entre duas imagens adjacentes. Assim, a aproximação elástica define a posição dos átomos ao longo da interação. Contudo a energia é estimada em cada ciclo de minimização, e a derivada da energia no espaço de coordenadas irá definir a força real do sistema.

Uma banda elástica com $(N+1)$ imagens pode ser apresentada por $[R_0, R_1, R_2, \dots, R_N]$, onde os pontos extremos R_0 e R_N são fixados e dados pela energia mínima correspondente aos estados inicial e final. As $(N-1)$ imagens intermediárias são ajustadas pela otimização de geometria do sistema. No método *NEB*^[106, 107], a força total atuante (F_i^{NEB}) em uma imagem i é

dada pela soma das componentes da força da mola paralela ($F_i^{S//}$) e perpendicular (F_i^\perp) na tangente local normalizada, conforme equação 2.28.

$$F_i^{NEB} = F_i^\perp + F_i^{S//}, \quad (2.28)$$

onde F_i^\perp é dada pelo potencial perpendicular à banda elástica,

$$F_i^\perp = -\nabla(\vec{R}_i) + \nabla(\vec{R}_i) \cdot \hat{t}_i \hat{t}_i, \quad (2.29)$$

e $F_i^{S//}$ é dada por,

$$F_i^{S//} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \hat{t}_i. \quad (2.30)$$

Ao final desta equação 2.30, R_i é a posição da i -ésima imagem e k é a constante da mola virtual. Um algoritmo de otimização deve ser usado para mover as imagens de acordo com a força definida na equação 2.28. O pacote computacional *Quantum Espresso*^[109] tem implementado o algoritmo de otimização *velocit verlet*, o qual utilizamos no desenvolvimento desta tese (capítulo 4). No caso das constantes de mola apresentarem os mesmo valor para todas as interações entre as imagens, a convergência se dará para um sistema com o mesmo espaçamento entre duas imagens. Neste trabalho mantivemos os valores de k constantes.

No cálculo *NEB* nenhuma das imagens caminham para regiões de sela, sendo este ponto particularmente importante para caracterizar o *TS* dentro da teoria harmônica de estado de transição. Uma estratégia eficiente para encontrar a sela entre dois estados conhecidos é fazer a otimização separadamente dos estados inicial e final, e buscar o ponto de sela através de métodos de interpolação entre duas imagens de maior energia. Uma outra aproximação que evita a otimização separada é conhecida como *climbing-image NEB (CI-NEB)*, a qual constitui uma pequena modificação do *NEB*.^[106, 107]

Informações sobre o *MEP* são retidas, contudo é obtida uma rigorosa convergência ao ponto de sela, sem custo computacional adicional. Em alguns ciclos iterativos do *NEB*, a imagem de maior energia (i_{max}) é identificada, e a força nesta imagem é estimada pela equação (2.31)^[106].

$$F_{i_{max}} = -\nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) + 2\nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) \cdot \hat{t}_{i_{max}} \hat{t}_{i_{max}}, \quad (2.31)$$

onde $F_{i_{max}}$ é a força devido ao potencial com a componente invertida a longo do caminho de reação. A imagem de maior energia não sofre alterações pela força da mola.

Em termos qualitativos, o *TS* (imagem de maior energia – *climbing image*) irá mover-se para cima e para baixo sobre a curva de energia perpendicular ao longo do caminho de reação.

As imagens intermediárias servem para definir o grau de liberdade para onde a maximização de energia deverá ocorrer, fazendo com que o *TS* atinja a convergência no ponto de sela. Uma vez que as imagens na banda elástica eventualmente convergem para o *MEP*, elas fornecem uma boa aproximação à coordenada de reação em torno do ponto de sela. Como todas as imagens estão sendo relaxadas simultaneamente, não há custo adicional de transformar uma das imagens em uma *climbing image*.^[106]

2.7 CONCLUSÕES GERAIS

Este capítulo teve como propósito apresentar, de forma sucinta, os aspectos teóricos e metodológicos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Os detalhes computacionais bem como os protocolos de execução dos cálculos serão apresentados, gradativamente, nos capítulos posteriores dedicados aos resultados e discussão dos sistemas sob investigação. Destacamos que os formalismos teóricos e programas computacionais utilizados neste trabalho são ampla e continuamente testados e revisados pela comunidade científica contemporânea.

CAPÍTULO 3: Mn_3O_4 – PROPRIEDADES DO BULK E SUPERFÍCIES DA HAUSMANITA

Para facilitar a leitura, dividiremos este capítulo em duas grandes seções: estudo do *bulk* e estudo das superfícies da hausmanita. Primeiramente, apresentaremos os aspectos estruturais provenientes de dados experimentais, os critérios e *software* utilizados na simulação computacional do *bulk*, bem como os resultados alcançados. Para o estudo das superfícies do sólido Mn_3O_4 , seguiremos a mesma sequência de tópicos do *bulk*, acrescentando-se os resultados de simulação de superfície de clivagem preferencial calculada para o sistema investigado. Ao final do capítulo apresentaremos algumas conclusões.

3.1 HAUSMANITA (Mn_3O_4): *BULK*

O sistema óxido de manganês apresenta diversas combinações tais como MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 e Mn_3O_4 , essa última conhecida como hausmanita^[12]. A cristalização deste óxido ocorre a aproximadamente 900°C, porém, acima dessa temperatura, o Mn_3O_4 pode sofrer transições polimórficas, as quais mudam o arranjo cristalino do óxido variando de tetragonal a cúbico^[110-112]. A literatura relata a síntese de hausmanita em regime de baixas temperaturas, destacando-se duas rotas promissoras^[32, 110, 113, 114]: processo sol-gel via alcóxidos, e oxidação controlada de suspensões aquosas de hidróxido de manganês.

A estrutura cristalina da hausmanita foi primeiramente descrita por Aminoff^[115], em 1926. As posições cristalográficas dos íons oxigênio presentes em Mn_3O_4 foram determinados por Satomi^[116], nos anos 60, utilizando difração de raios X e análise de Debye-Scherrer. Em 1987, Jarosch^[117] determinou, com maior precisão, os parâmetros cristalográficos da hausmanita, elucidando a distorção tetragonal por efeito Jahn-Teller nos sítios de coordenação octaédrica MnO_6 , paralelo ao plano [001]. A partir destas referências utilizamos os parâmetros de rede do óxido de manganês obtidos nos bancos de dados *The American Mineralogist crystal structure database*^[118] e *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*^[119], visando melhor acurácia dos cálculos com estudos experimentais.

A hausmanita, estrutura ilustrada na figura 3.1, pertence à classe dos espinélios^[115-117, 120-123], com arranjo tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$ (nº 141). O óxido pode ser representado

pela fórmula estequiométrica $Mn^{2+}[Mn^{3+}]_2O_4$, onde os sítios tetraédricos são ocupados pelos cátions Mn(II), e os sítios octaédricos ocupados por Mn(III).

Esse mineral é considerado um sistema difícil de ser representado do ponto de vista da simulação computacional pelas seguintes razões^[123, 124]: (i) Possui uma estrutura tetragonal distorcida, com simetria relativamente baixa; (ii) sua célula unitária assimétrica contém 14 átomos, sendo 6 centros metálicos de Mn; (iii) os íons metálicos têm configuração eletrônica d^5 e d^4 . Todas essas singularidades, por um lado, representam um desafio para cálculos *ab initio* deste sistema, por outro, o tornam demasiadamente interessante.

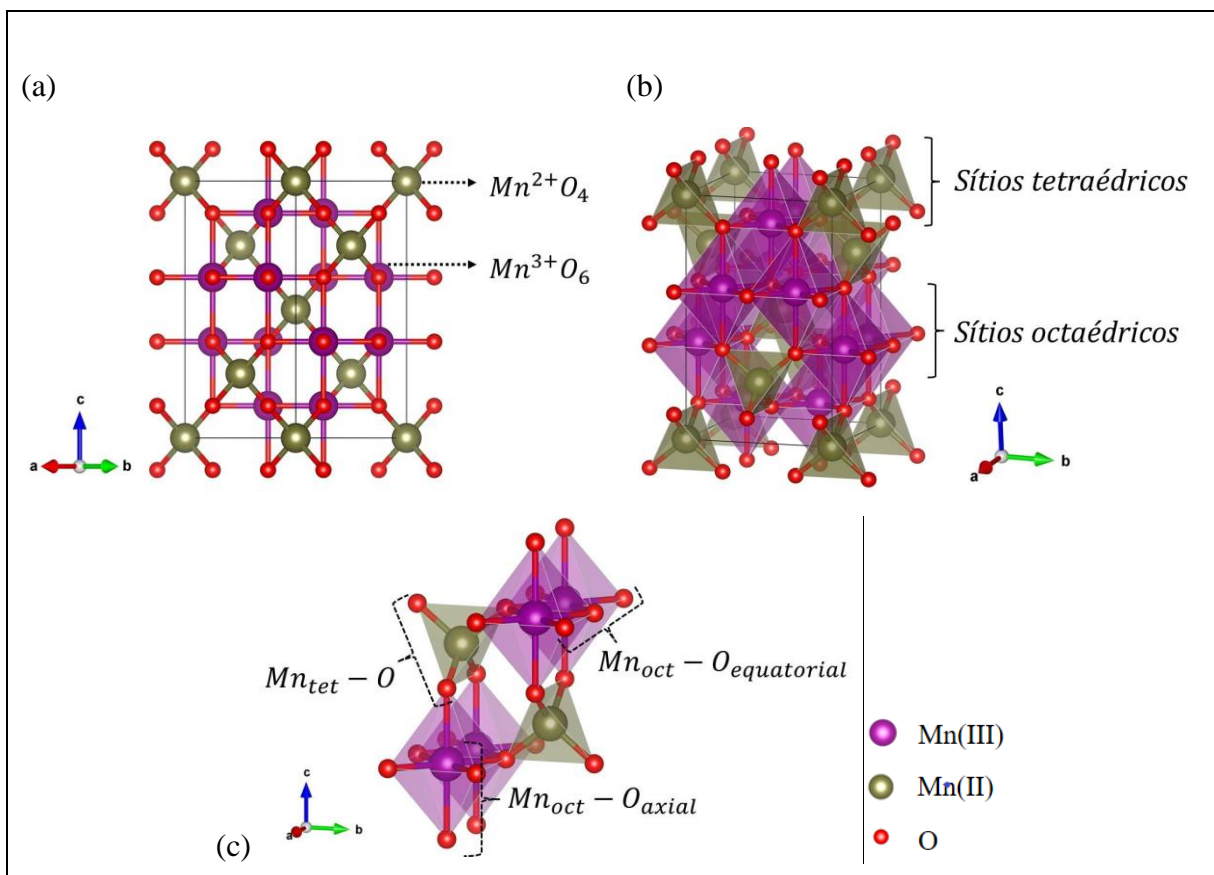


Figura 3.1.1 (a) Célula unitária da hausmanita, contendo 4 fórmulas estequiométricas Mn_3O_4 , totalizando 28 átomos. (b) Sítios tetraédricos e octaédricos. (c) Ligações químicas características deste óxido.

Conforme se verifica na figura 3.1.1-c, podemos caracterizar três tipos de ligações químicas entre manganês e oxigênio, a ligação $Mn_{Td}...O$ em ambiente tetraédrico, e as outras duas presentes na esfera de coordenação octaédrica distorcida (MnO_6), com simetria D_{4h} ,

nomeadas como ligações $\text{Mn}_{\text{Oh}}\dots\text{O}_{\text{equatorial}}$ e $\text{Mn}_{\text{Oh}}\dots\text{O}_{\text{axial}}$. Cada tetraedro está conectado a quatro octaedros por meio dos átomos de oxigênio presentes nas ligações $\text{Mn}_{\text{Td}}\dots\text{O}$.

3.1.1 Aspectos Computacionais

Para o estudo do *bulk* da hausmanita, utilizamos a *DFT*, considerando o formalismo das ondas planas e de pseudopotenciais, implementados no programa *Quantum Espresso (QE)*^[109]. Este pacote computacional possibilita modelagem de materiais, bem como cálculo de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos sob condições periódicas de contorno. O modelo utilizado na simulação computacional é baseado na estrutura cristalina do óxido de manganês^[115]. Foram realizados testes de diferentes funcionais de troca e correlação, conforme mostrado na tabela 3.1.2, optando-se pela aproximação do gradiente generalizado, proposta por *Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA/PBE)*^[81].

A malha de pontos k usada na integração da zona de *Brillouin*, com base no esquema de *Monkhorst-Pack*^[125], foi testada, fixando-se em 80 Ry (*Rydberg*) o raio de corte da energia cinética, conhecida como energia de corte, (E_{cut}), das funções de ondas planas expandidas. Testamos também a variação da E_{cut} mantendo constante a malha $6 \times 6 \times 6$. A figura 3.1.2 ilustra graficamente os testes de convergência para malha de pontos k e E_{cut} . Constata-se que a partir de malha $4 \times 4 \times 4$ e E_{cut} de 80 Ry a diferença de energia total do sistema é menor que 1,0 mRy. Os critérios de convergência usados para os testes de malha de pontos k e energia de corte foi uma variação na energia total menor que 10^{-3} Ry átomo⁻¹.

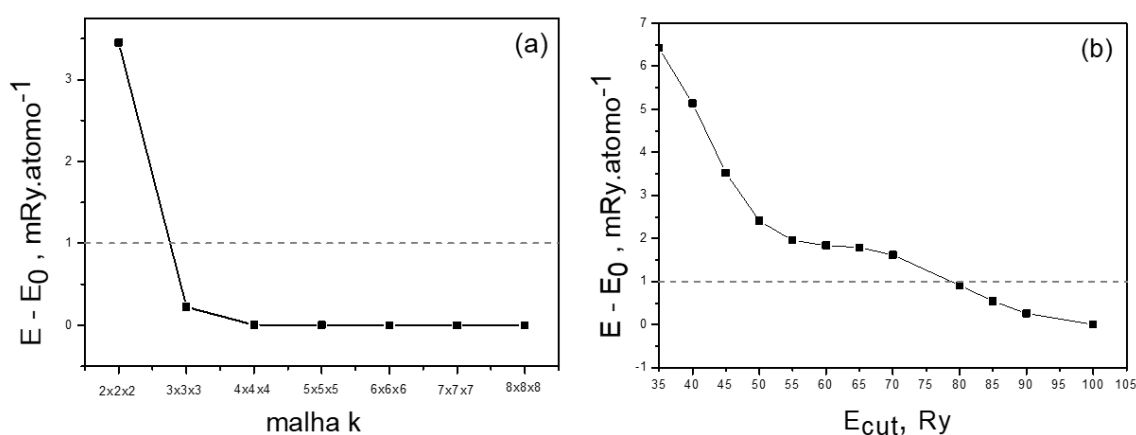


Figura 3.1.2 Teste de convergência da energia total de Mn_3O_4 . (a) Amostragem de pontos k e (b) Energia do raio de corte.

Espinélios são materiais que possuem características magnéticas complexas, visto que desordens na distribuição dos cátions em sítios tetraédricos (tipo A = Mn^{2+} , da fórmula química AB_2O_4) e octaédricos (tipo B = Mn^{3+}) podem influenciar as propriedades magnéticas do sistema, tais como: saturação da magnetização, acoplamento entre spins, e interações ferrimagnéticas^[124, 126, 127]. De acordo com Chardon e Vigneron^[122], o mineral hausmanita é considerado um óxido magneticamente duro, isto é, apresenta comportamento ferrimagnético em baixas temperaturas de Curie (T_C), da ordem de 42 K. A magnetização espontânea de Mn_3O_4 inferior a T_C é direcionada ao longo do plano cristalográfico (001). Isto se deve ao alinhamento antiparalelo entre as camadas A e B ocupadas por cátions com diferentes estados de oxidação, o que caracteriza a estrutura de *Yafet-Kittel*^[128].

Óxidos antiferromagnéticos tais como Mn_3O_4 possuem acoplamentos de spin que são mediados por átomos de oxigênio coordenados com Mn^{2+} e Mn^{3+} , sendo a distribuição geométrica e eletrônica destes cátions fator de mudança da magnitude destas interações. Os acoplamentos predominantes da hausmanita são, portanto, J_{A-A} , J_{A-B} e J_{B-B} , onde A e B são os cátions distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente^[129].

Desta forma, realizamos testes de magnetização de spin no óxido hausmanita com sistema de camada aberta e modelo consistente com características antiferromagnéticas, com compensação de spin entre os cátions metálicos. Cálculos de polarização de spin foram realizados em diferentes combinações atômicas, resultando em magnetização total igual a $0 \mu_B$ (magnétons de Bohr) para o sistema com energia mais baixa. A polarização de spin sobre os sítios catiônicos Mn^{2+} e Mn^{3+} foi, respectivamente, $4,3 \mu_B$ e $3,6 \mu_B$ por átomo.

Na otimização da estrutura cristalina de Mn_3O_4 utilizamos pseudopotenciais *ultrasoft* (US), desenvolvidos por *Vanderbilt*, e PAW proposto por *Blöchl* (*Projector-Augmented Wave*)^[100, 101]. As configurações de valência adotadas foram: Mn ($[Ar] 3d^5 4s^2 4p^0$) e O ($[He] 2s^2 2p^4$). Todos os testes realizados para definição do protocolo de cálculo do sistema óxido encontram-se no apêndice I desta tese. Portanto, o protocolo adotado no estudo do *bulk* foi o seguinte: sistema camada aberta, funcional de troca e correlação PBE, pseudopotencial PAW, energia cinética de corte de 80 Ry, energia de corte para densidade de 800 Ry, malha de pontos k $6 \times 6 \times 6$.

Os critérios utilizados no protocolo de simulação computacional da hausmanita garantiram cálculos com razoável grau de precisão e exatidão na otimização do sólido, bem

como possibilitaram determinar outras propriedades no pós-processamento do sistema em estudo. Para efetuar o tratamento dos pós-cálculos outros *softwares* foram utilizados: análise *QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules)* foi realizada por meio do código *CRITIC2*^[130, 131]. Os programas *XCRYSDEN*^[132] e *VESTA*^[133] auxiliaram na confecção de imagens e ilustração gráfica dos resultados.

3.1.2 Propriedades Estruturais

Os parâmetros de rede calculados estão listados na tabela 3.1.1 com os dados cristalográficos da hausmanita retirados dos bancos de dados^[118, 119]. As distâncias interatômicas calculadas da estrutura cristalina de Mn_3O_4 estão apresentadas na tabela 3.1.2. Verifica-se razoável concordância dos parâmetros estruturais obtidos pelo método utilizando funcional de *XC GGA/PBE* e pseudopotencial *PAW* com os dados experimentais disponíveis e com outros trabalhos teóricos.

Há significativa semelhança com os valores experimentais determinados por *Aminoff*^[115], *Jarosch*^[117] e *Baron et al.*^[123] e os parâmetros cristalográficos calculados. A maior discordância estrutural está no eixo *c* do sistema tetragonal, que, em termos percentuais, está superestimado em cerca de 1,5%. Em relação aos parâmetros calculados por outros grupos de pesquisa usando cálculos *HF*, *DFT/PBE0* e *DFT/B3LYP*, é notória a descrição do nosso modelo sólido, apresentando valores mais próximos dos dados experimentais, o que sugere maior acurácia dos cálculos *ab initio* utilizando funcionais de *XC GGA*.

A análise dos comprimentos de ligação médios do óxido Mn_3O_4 permite-nos constatar valores próximos aos obtidos experimentalmente. A diferença dos comprimentos para as ligações $Mn_{Td}...O$, $Mn_{Oh}...O_{axial}$ e $Mn_{Oh}...O_{equatorial}$ comparados à referência^[115] é da ordem de 0,16 Å, 0,02 Å e 0,1 Å, respectivamente. Em relação aos dados experimentais mais recentes^[117, 123] essa diferença diminui para 0,02; 0,06 e 0,02 Å. Considerando os desvios padrão, essas diferenças nos comprimentos médios das ligações são menores que 3%.

Tabela 3.1.1: Parâmetros de rede experimentais e calculados de Mn₃O₄.

Referências	Parâmetros de rede			Volume (Å ³)
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Dados experimentais				
<i>Aminoff</i> ^[115] (1926)	5,762	5,762	9,439	313,38
<i>Jarosch</i> ^[117] (1987)	5,765	5,765	9,442	313,81
<i>Baron</i> ^[123] (1998)	5,757	5,757	9,424	312,34
Este trabalho				
<i>GGA/PBE/PAW</i>	5,760	5,774	9,580	318,61
<i>GGA/PBE/US</i>	5,771	5,783	9,542	318,45
<i>GGA/PW91/PAW</i>	5,757	5,772	9,594	318,80
<i>LDA/PZ/PAW</i>	5,705	5,796	8,093	267,60
Outros trabalhos teóricos				
<i>HF</i> ^[124]	5,919	5,919	9,311	326,21
<i>DFT/PBE0</i> ^[129]	5,794	5,794	9,470	317,91
<i>DFT/B3LYP</i> ^[129]	5,901	5,901	9,394	327,12

Tabela 3.1.2: Valores de comprimento de ligações do sistema Mn₃O₄ calculados utilizando funcionais *XC LDA* e *GGA*, pseudopotenciais *US* e *PAW* na otimização de geometria do *bulk* – malha de pontos *k* 6x6x6 e *E_{cut}* de 80 Ry. Dados experimentais retirados do banco de dados^[118, 119].

Método/funcional <i>XC</i> / Pseudopotencial	Distância de ligação* (Å)		
	Mn _{Td} ...O	Mn _{Oh} ...O _{axial}	Mn _{Oh} ...O _{equatorial}
Dados experimentais			
Experimental ^[115] (1926)	1,862	2,360	2,037
Experimental ^[117] (1987)	2,040	2,282	1,930
Experimental ^[123] (1998)	2,044	2,284	1,932
Este trabalho			
<i>GGA/PBE/PAW</i>	2,019	2,345	1,946
<i>GGA/PBE/US</i>	2,022	2,331	1,941
<i>GGA/PW91/PAW</i>	2,020	2,367	1,928
<i>LDA/PZ/PAW</i>	1,930	1,948	1,928
Outros trabalhos teóricos			
<i>HF</i> ^[124]	2,098	2,247	1,956
<i>DFT/PBE0</i> ^[129]	2,049	2,299	1,935
<i>DFT/B3LYP</i> ^[129]	2,065	2,307	1,959

*Valores médios de comprimento de ligação

As distâncias interatômicas estimadas estão próximas aos dados experimentais e aos resultados teóricos do trabalho de Ribeiro *et al.*^[129] indicando que o protocolo de cálculo utilizado é adequado.

Do ponto de vista da espectroscopia vibracional, as ligações químicas da hausmanita são bem caracterizadas por bandas na região do infravermelho na faixa de número de onda 520 cm^{-1} e 630 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento Mn...O...Mn e modos vibracionais do grupo Mn...O nos sítios octaédricos e tetraédricos^[17, 134, 135]. Espectros Raman do óxido em estudo apresentam três bandas localizadas em 320, 375 e 658 cm^{-1} , sendo esta última de maior intensidade, típico de estruturas espinélios, vibração correspondente ao grupo Mn...O dos íons divalentes do centro metálico em coordenação tetraédrica.

Os estados químicos presentes nos centros metálicos da hausmanita tem sido estudados por *XPS* (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). O sistema contém os íons Mn(II) e Mn(III) que o caracteriza como composto de valência mista, entre os quais há uma fraca interação. Oku *et al.*^[136, 137] mostraram que os estados de oxidação de Mn_3O_4 são indistinguíveis nos espectros. Di Castro^[138] estudando a oxidação de MnO a Mn_2O_3 constatou através de dados de *XPS* que a reação progride sem a formação do intermediário Mn_3O_4 . Conforme sugere Ardizzone *et al.*^[139], a interpretação de espectros *XPS* para óxidos e oxohidróxidos de manganês é complexa devido à influência do estado de oxidação dos sítios metálicos no alargamento e deslocamento do pico principal $2p_{3/2}$. Seus estudos concluem que os dados de *XPS* mostraram a presença dos íons Mn(II) e Mn(IV) compatíveis com a composição $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ para as superfícies do óxido.

Pesquisa recente^[140] de filmes finos de Mn_3O_4 confirmam os estados químicos de valência mista para o manganês, sugerido por Ardizzone, bem como a composição estequiométrica do sistema. Na contramão, Gorlin e colaboradores^[141], investigando catalisadores a base de MnO_x com alta atividade eletroquímica para reações de oxirredução de oxigênio, e utilizando as técnicas espectroscópicas de absorção de raios X (*XAS*) e estrutura próxima a borda de absorção de raios X (*XANES* e *EXAFS*), identificaram a presença da fase $\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}_2]^{3+}\text{O}_4$. Pelo teor das discussões apresentadas, os estados de oxidação presentes nos centros metálicos desta fase não são consensuais, o que permite uma abordagem teórica que vislumbre uma convergência mais acurada com os resultados experimentais disponíveis.

3.1.3 Propriedades Eletrônicas

O estudo das propriedades eletrônicas do *bulk* modelado para a hausmanita foi realizado por meio de cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos projetados – *DOS/PDOS*, utilizando o mesmo funcional de *XC PBE* e potencial *PAW*. Fizemos uma expansão na malha de pontos *k*, adotando $12 \times 12 \times 12$ no protocolo de pós-processamento, com intuito de obter resultados mais refinados. A primeira zona de Brillouin para cálculos de estrutura de bandas é descrita de acordo com o conjunto de pontos sugerido por Setyawan e colaboradores^[142] para um sistema tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4_1/amd$ (nº 141), conforme ilustrado na figura 3.1.3(a). O gráfico da estrutura de bandas de Mn_3O_4 , apresentado na figura 3.1.3(b), indica comportamento semicondutor para hausmanita.

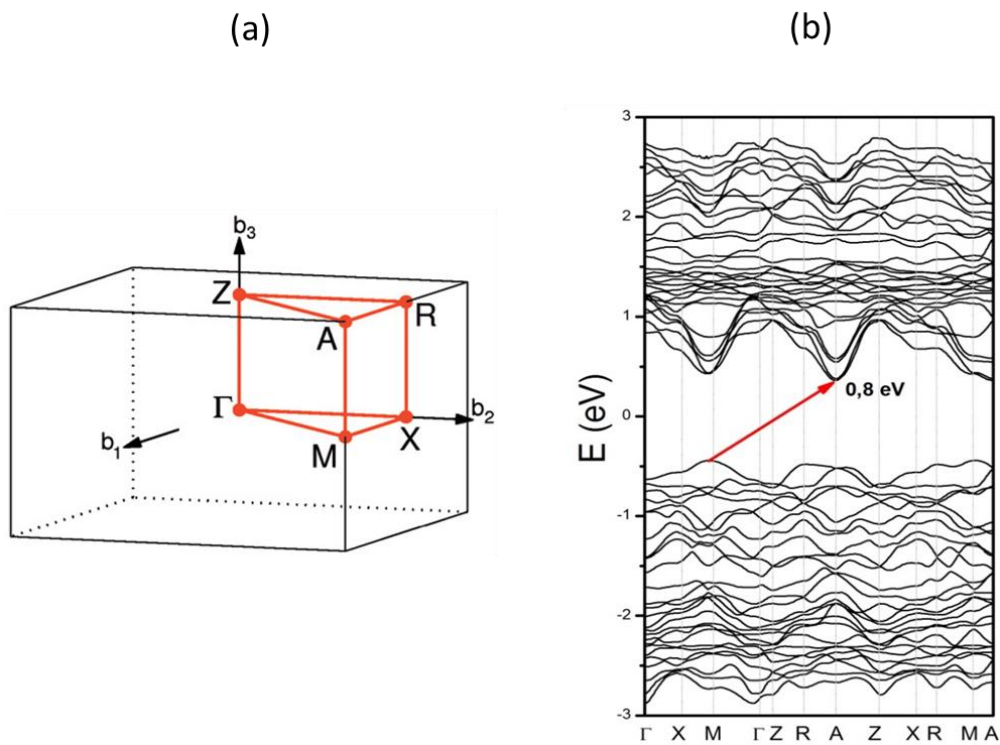


Figura 3.1.3 (a) Caminho de pontos *k* na primeira zona de Brillouin para célula tetragonal^[142]. (b) Estrutura de bandas com 12 pontos *k* para a hausmanita.

A partir do cálculo de estrutura de bandas podemos observar que a hausmanita possui um *gap* de energia indireto, do ponto M ao A, apresentando um valor de 0,8 eV, ilustrado no gráfico pelo vetor em vermelho. Valores experimentais de *band gap* de Mn_3O_4 , obtidos através

de medidas de absorção na região do ultravioleta e visível, variam da ordem de 2,07 eV para nanopartículas e 2,51 eV para filmes finos do óxido^[14, 16]. Larbi *et al.*^[143] sintetizaram hausmanita catalítica pelo método *spray pyrolysis* e estimaram uma energia de *gap* de 2,23 eV. Estudos teóricos recentes^[129, 144, 145], utilizando funcionais de *XC* híbridos (*B3LYP*, *PBE0* e *HSE*) e modelos ferromagnéticos com spins polarizados, apresentaram valores de *gap* da hausmanita muito próximos aos resultados experimentais.

Observa-se uma diferença relativamente expressiva entre o *gap* calculado neste trabalho e os dados experimentais, devido ao uso do funcional de *XC PBE/GGA*, conhecido por subestimar o *gap* de energia^[146]. Por outro lado, é bem conhecido que a inclusão do termo de troca exato Hartree-Fock reduz substancialmente o erro associado a repulsão de Coulomb, obtendo-se valores de *gap* de energia de bandas muito próximos aos dados experimentais a um custo computacional mais elevado^[147, 148]. Morales-García *et al.*^[149] mostraram que o comportamento global dos funcionais híbridos depende da quantidade do termo de troca de Hartree-Fock incluída no funcional de *XC*.

As densidades de estados eletrônicos (*DOS/PDOS*) total e projetada sobre os átomos da hausmanita estão ilustradas na figura 3.1.4. Podemos verificar gráficos simétricos para spins *up* e *down* (partes superior e inferior da figura 3.1.4, respectivamente) apresentando curvas com perfis semelhantes devido ao modelo antiferromagnético simulado neste trabalho. Há uma contribuição efetiva para o *DOS* na banda de valência – abaixo do nível de Fermi – e na banda de condução proveniente dos cátions Mn^{3+} e Mn^{2+} , localizados nos sítios octaédricos e tetraédricos.

A projeção da densidade de estados sobre os orbitais do sólido Mn_3O_4 está representada no gráfico da figura 3.1.5. A banda de valência é predominantemente composta por estados *3d* do manganês e *2p* do oxigênio, o que caracteriza uma possível transferência de carga entre os centros metálicos e o oxigênio. Isto é evidenciado na banda de condução com forte presença de elétron *d* do Mn^{3+} octaédrico. Esses resultados são próximos aos obtidos por Larbi e colaboradores^[143] em estudo teórico e experimental sobre as propriedades do óxido Mn_3O_4 magneticamente ordenado, utilizando o funcional de troca/correlação *PBE0*.

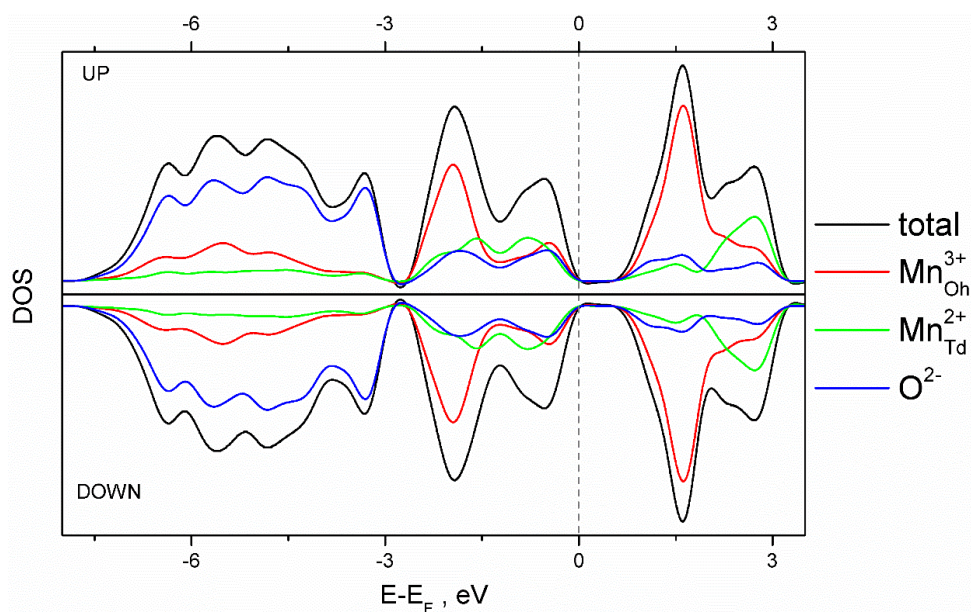


Figura 3.1.4 *DOS* total e projetada sobre os átomos de Mn_3O_4 , considerando spins *up* e *down*. O nível de Fermi está deslocado para zero eV.

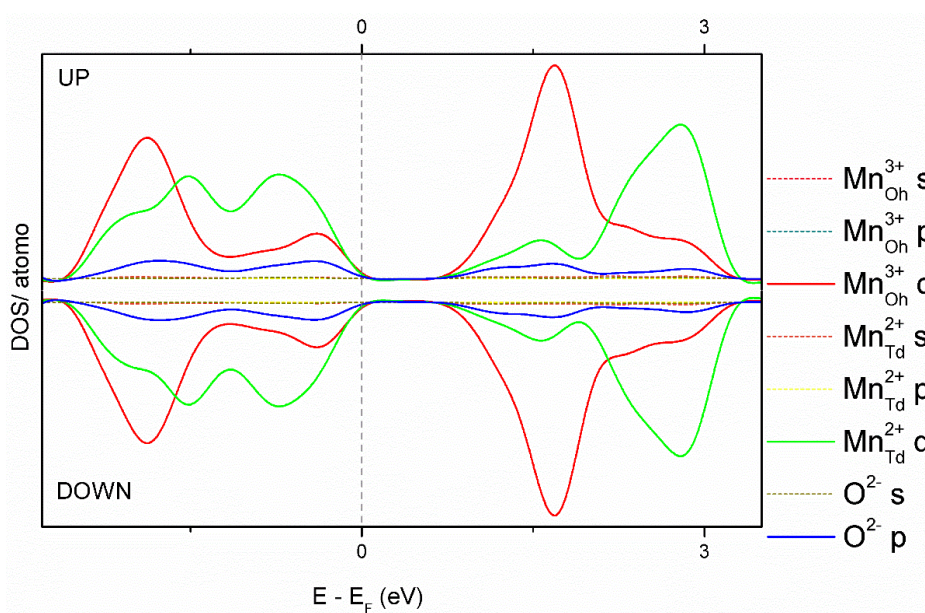


Figura 3.1.5 *DOS* projetada sobre os orbitais dos átomos da hausmanita.

3.1.4 Estrutura Química e Propriedades Locais

Neste tópico faremos uma breve explicação sobre a teoria quântica de átomos em moléculas (*QTAIM: Quantum Theory of Atoms in Molecules*), desenvolvida por Richard Bader^[150, 151], considerada uma ferramenta importante no estudo de propriedades estruturais e

eletrônicas das ligações químicas à luz da análise topológica da densidade eletrônica. Em outros termos, a *QTAIM* é caracterizada por vetores gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho$, os quais, a partir de uma sequência de vetores, obtêm-se as linhas de contorno da densidade. Essas linhas resultarão na divisão do espaço real da densidade eletrônica total de um sistema químico, conhecida como bacia atômica.

Outro aspecto relevante da *QTAIM* está relacionado aos pontos críticos do sistema sob investigação. Trata-se de pontos específicos no espaço que definem as trajetórias de $\nabla\rho$, em que $\nabla\rho(\vec{r}) = 0$. Assim, a determinação de pontos críticos de um sistema é a chave inicial da análise topológica da densidade eletrônica. O Laplaciano da densidade $\nabla^2\rho(\vec{r})$ é construído a partir das derivadas segundas parciais, sendo fundamentalmente uma medida da curvatura da função tridimensional. Para uma escolha arbitrária de eixos coordenados, o laplaciano da densidade $\partial^2\rho(\vec{r})/\partial\vec{r}^2$ é descrito pela matriz Hessiana H (equação 3.1), sendo uma matriz 3x3 real, simétrica, diagonalizável, onde seus autovalores $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ são números reais que fornecem a curvatura na direção dos autovetores.

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

A partir da matriz Hessiana é possível classificar os pontos críticos em quatro tipos, a saber:

- I) Pontos críticos nucleares (*NCP – nuclear critical points*) ou pontos de máximo localizados nos núcleos atômicos, com todos autovetores negativos.
- II) Pontos críticos de ligação (*BCP – bond critical points*), apresentam dois autovetores negativos. Em geral, ocorrem entre dois *NCPs* e ao longo de uma linha, chamada de caminho de ligação, de máxima densidade eletrônica ligando os dois núcleos atômicos.
- III) Pontos críticos de anel (*RCP – ring critical points*), apresentam um autovetor negativo. Os caminhos de ligação conectam os átomos de um sistema químico formando uma estrutura cíclica de anel.

IV) Pontos críticos de gaiola (*CCP – cage critical points*), também conhecido como pontos de mínimo, apresentam todos autovetores positivos. São caracterizados pela conexão de diversos *RCPs*.

O caráter mais preponderante da *QTAIM* sob a ótica da química está no estudo dos *BCPs*, os quais quando estão presentes em algum ponto do espaço indicam a existência de ligação química. Assim, é possível inferir qual o tipo de ligação que está presente em um sistema a partir da análise de $\nabla^2\rho(\vec{r})$. Se o Laplaciano de um ponto é negativo e possui elevado valor em módulo, a densidade neste ponto também é alta e a carga eletrônica é concentrada na região entre dois núcleos atômicos resultando em um domínio de contrações perpendiculares de ρ em direção ao caminho de ligação – em termos práticos, a carga eletrônica compartilhada caracteriza interação covalente. Por outro lado, as ligações iônicas, bem como as interações de hidrogênio e de van der Waals, são caracterizadas por valores de densidade de carga relativamente baixos e Laplaciano positivo. Essas interações são governadas pela contração de carga para fora da superfície interatômica em direção aos núcleos^[151, 152].

A partir das considerações da análise de pontos críticos *QTAIM*, foram investigadas a estrutura e natureza das ligações químicas presentes no Mn_3O_4 . A topologia da densidade eletrônica é explorada e pontos críticos são determinados e caracterizados por meio de um cálculo numérico de sua laplaciana em uma malha de pontos. Para uma descrição mais acurada da densidade eletrônica da hausmanita utilizamos uma malha de pontos k 12x12x12 e energia de corte de 80 Ry para calcular a densidade eletrônica. Um total de 180 pontos críticos foram determinados, sendo 41 não-equivalentes – 3 pontos críticos de núcleo (*NCP*) referentes às espécies atômicas Mn^{+2}_{Td} , Mn^{+3}_{Oh} e *O*, 16 pontos críticos de ligação (*BCP*), 16 pontos críticos de anel (*RCP*) e 6 pontos críticos de gaiola (*CCP*). A posição dos pontos críticos é ilustrada na Figura 3.1.6 e os dados dos pontos críticos de ligação estão apresentados na Tabela 3.1.3.

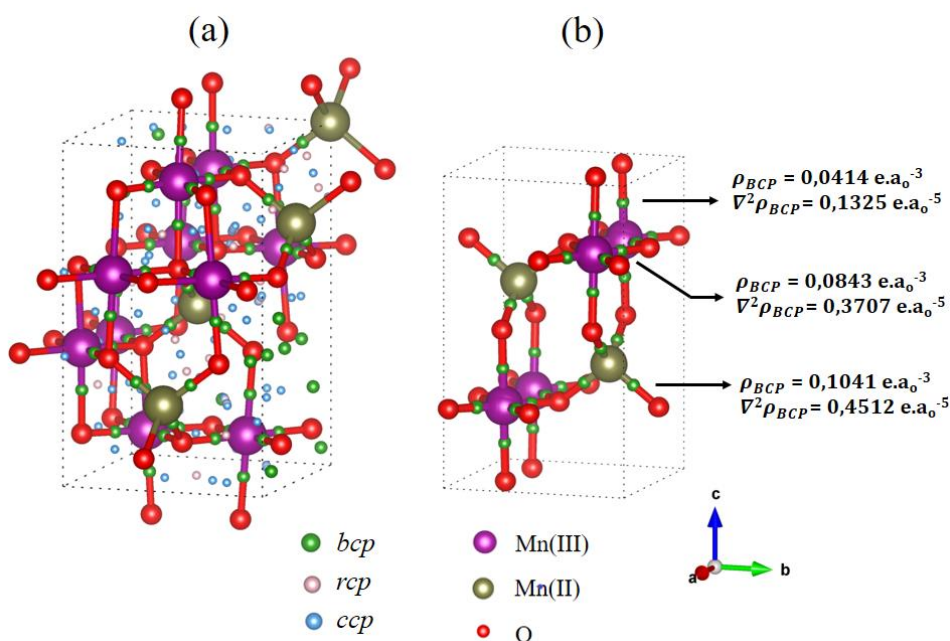


Figura 3.1.6 (a) Pontos críticos para hausmanita – *CCPs* em azul, *RCPs* em róseo. (b) Pontos críticos de ligação (*BCPs*) destacados em ambientes tetraédricos e octaédricos.

Em relação aos *BCPs* da hausmanita, temos quatro pontos de ligação $Mn^{+2}_{Td}...O$ característico de ambiente tetraédrico, quatro *BCPs* de $Mn^{+3}_{Oh}...O_{axial}$ e oito $Mn^{+3}_{Oh}...O_{equatorial}$, os doze característicos de ambiente octaédrico, como pode ser evidenciado na Figura 3.1.6 (b). Todos os pontos de ligação do sistema Mn_3O_4 possuem laplacianos positivos e baixos valores de densidade eletrônica, o que sugere ligações metal – oxigênio com caráter iônico.

Na Tabela 3.1.4 estão apresentados os valores calculados de carga e volume topológicos advindos do cálculo *QTAIM* da hausmanita. De acordo com essa análise, os volumes das bacias dos átomos presentes no sólido, foram encontradas espécies químicas distintas de manganês e oxigênio, em concordância com os pontos críticos determinados. Os cálculos de carga topológica $Q(\Omega)$ sugerem a presença de Mn^{+2} , com carga de $1,46e^-$, e Mn^{+3} , com Q de $1,64e^-$ e $1,65e^-$. Estes dois valores de Q estão também relacionados com os diferentes átomos de O, caracterizados nas ligações químicas em ambiente octaédrico nas posições axial e equatorial. Seguindo a escala de eletronegatividade proposta por Linus Pauling^[153], os centros metálicos de Mn são menos eletronegativos que o oxigênio, indicando assim uma transferência de carga do metal aos átomos de oxigênio, evidenciada através dos valores positivos atribuídos ao Mn^{+2} e Mn^{+3} , e negativos ao oxigênio.

Tabela 3.1.3: Pontos críticos de ligação obtidos a partir da densidade eletrônica de Mn_3O_4 e valores de Laplaciano.

BCP	* $\rho(\vec{r}_c) / e a_0^{-3}$	* $\nabla^2 \rho(\vec{r}_c) / e a_0^{-5}$	Significado químico
b01	0,0861	0,3792	$Mn_{Td}^{+2} - O$
b08	0,0838	0,3689	$Mn_{Td}^{+2} - O$
b10	0,0831	0,3655	$Mn_{Td}^{+2} - O$
b11	0,0843	0,3693	$Mn_{Td}^{+2} - O$
b05	0,0410	0,1369	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{axial}$
b07	0,0465	0,1479	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{axial}$
b13	0,0359	0,1109	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{axial}$
b14	0,0424	0,1344	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{axial}$
b02	0,1008	0,4332	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{equatorial}$
b03	0,1106	0,4856	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{equatorial}$
b04	0,0998	0,4261	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{equatorial}$
b06	0,1097	0,4882	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{equatorial}$
b09	0,1057	0,4621	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{equatorial}$
b12	0,1021	0,4435	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{equatorial}$
b15	0,1024	0,4327	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{equatorial}$
b16	0,1016	0,4381	$Mn_{Oh}^{+3} - O_{equatorial}$

* Grandezas em unidades atômicas

Tabela 3.1.4: Propriedades atômicas locais de Mn e O presentes na hausmanita contendo 28 átomos na célula unitária.

Átomos	χ^*	OS (Ω)	Multiplicidade	Q (Ω)	Volume (Bohr³)
Mn_{Td}	1,55	+2	4	1,46	81,53
Mn_{Oh}			2	1,64	58,92
Mn_{Oh}		+3	4	1,65	58,63
Mn_{Oh}			2	1,64	58,38
O_{Td}	3,44	-2	4	-1,18	84,42
O_{axial}			4	-1,19	85,24
$O_{equatorial}$			4	-1,19	84,60
O_{axial}			4	-1,19	84,37
Total					2149,79

* Escala de eletronegatividade de Pauling^[153]

A determinação de um parâmetro único de transferência global de carga, conhecido como parâmetro c , pode ser usado para avaliar o quanto a carga topológica $Q(\Omega)$ obtida pela análise *QTAIM* se diferencia do estado de oxidação nominal – $OS(\Omega)$, sendo Ω correspondente à cada bacia^[154]. Em termos práticos, o parâmetro c é um indicativo do grau de ionicidade do sólido cristalino, e é calculado por meio da equação 3.2, N é o número de átomos não-equivalentes na célula unitária.

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (3.2)$$

Quanto maior o valor de c , maior o grau de ionicidade do sistema químico. O valor do parâmetro c para a hausmanita foi de 0,60 – o que sugere um sólido com tendência de 60% de caráter iônico.

A Função de Localização de Elétrons (*ELF*, *Electron Localization Function*), metodologia desenvolvida no início dos anos 90, é também uma poderosa ferramenta no estudo da natureza de ligações químicas^[155]. A *ELF* é uma medida da probabilidade de se encontrar um elétron nas vizinhanças de outro elétron com a mesma configuração de spin, ou seja, corresponde à medida de repulsão de Pauli^[156]. Conceitualmente é definida pela equação 3.3:

$$ELF(\vec{r}) = \left[1 + \left(\frac{D(\vec{r})}{D^0(\vec{r})} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.3)$$

Em que $D^0(\vec{r})$ é a densidade de energia cinética de um gás uniforme de elétrons definida por:

$$D^0(\vec{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\vec{r}) \quad (3.4)$$

A função $D(\vec{r})$ é dada por:

$$D(\vec{r}) = \sigma(\vec{r}) - \frac{1}{4} \left(\frac{\nabla \rho(\vec{r})^2}{\rho(\vec{r})} \right) \quad (3.5)$$

Sendo $\sigma(\vec{r})$ e $\rho(\vec{r})$ respectivamente a densidade de energia cinética e a densidade eletrônica. Por definição a escala de $ELF(\vec{r})$ varia de 0 a 1. Valores próximos de 1 tem a interpretação de que nas proximidades de um elétron não há outro com mesmo spin, o que ocorre em pares ligantes ou isolados. Desta forma, infere-se a ocorrência de interação covalente entre dois átomos. Baixos valores de *ELF* são característicos de regiões entre duas camadas de elétrons, atribuídas a interações eletrostáticas de um sistema, isto é, ligações iônicas. Com $ELF = 0,5$

tem-se um gás homogêneo de elétrons, típico de ligação metálica^[156]. Esta descrição complementa a *QTAIM* na medida em que localiza os pares de elétrons e indica a natureza da ligação química.

Para analisar o caráter iônico da ligação Mn...O nos diferentes sítios químicos presentes na hausmanita, um mapa de densidade eletrônica foi gerado e está ilustrado na Figura 3.1.7. A ligação $Mn_{Oh}^{3+} \dots O_{equatorial}$, presente em ambiente octaédrico, apresenta valor médio de densidade eletrônica da ordem de 0,1041 (u.a.). Como podemos observar na Figura 3.1.7 (a), na qual mostra a *ELF* ao longo do eixo *z* do *bulk*, a região interatômica exibe uma forte localização de elétrons, com linhas de contorno de bacias atômicas bem definidas, demonstrando seu caráter iônico com valores de concentração eletrônica em torno de 0,07 usando a escala de referência.

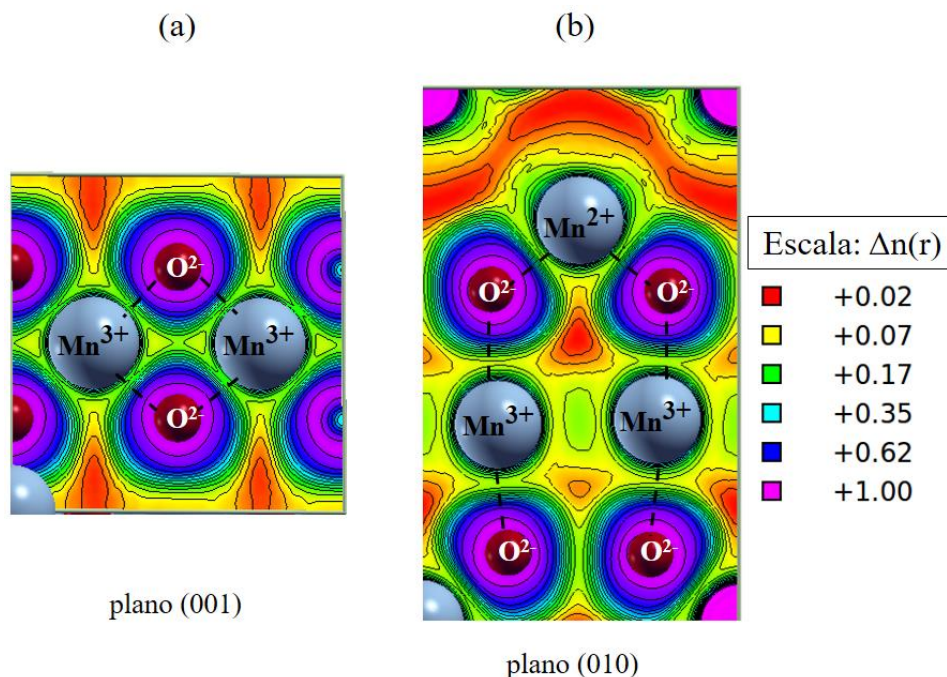


Figura 3.1.7 Funções de Localização de Elétrons (*ELF*) das ligações Mn...O da hausmanita. (a) *ELF* ao longo do eixo *z*, destaque para a ligação em sítio octaédrico $Mn_{Oh}^{3+} \dots O_{equatorial}$. (b) *ELF* ao longo do eixo *y*, destaque para a ligação em ambiente tetraédrico $Mn_{Td}^{2+} \dots O$, e ligação em coordenação octaédrica $Mn_{Oh}^{3+} \dots O_{axial}$.

A Figura 3.1.7 (b) mostra o plano da *ELF* ao longo do eixo *y*, destacando as ligações químicas entre $Mn_{Oh}^{3+} \dots O_{axial}$ e $Mn_{Td}^{2+} \dots O$. Novamente evidencia-se interação iônica com

características semelhantes às citadas anteriormente. Não se verifica através da *ELF* e da análise de pontos críticos ligações entre os centros metálicos do sistema, o que nos faz descartar plenamente a hipótese de ligações do tipo Mn...Mn. A análise das funções de localização de elétrons estão em consonância com dados computados pelo estudo *QTAIM*, validando o modelo aqui simulado computacionalmente.

3.2 Mn₃O₄: SUPERFÍCIES

Há uma diversidade de reações químicas que ocorrem na superfície de materiais cristalinos, tais como processos catalíticos, o que incluem adsorção de reagentes nas superfícies do sólido, difusão superficial de espécies químicas, quebra de algumas ligações de reagentes com eventual criação de novas ligações, formando produtos que serão posteriormente dessorvidos dessas superfícies^[157-159]. Portanto, a complexidade das interações de interface sólido-líquido ou sólido-gás demanda a tarefa de estabelecer uma compreensão em nível molecular de tais processos, o que torna a descrição de modelos de superfícies de sólidos um aspecto relevante para investigações teóricas e experimentais^[160].

A superfície de um sólido é formada por meio de uma força de cisalhamento que leva à clivagem do conjunto de ligações mais fracas presentes no sólido, e consequente exposição da superfície, nomeada de superfície de clivagem^[61, 161, 162]. Dois fenômenos devem ser considerados no estudo de superfícies de clivagem: relaxação e reconstrução. Na primeira ocorre a acomodação das camadas atômicas com alteração das distâncias interatômicas e estabilização da superfície. Na reconstrução as mudanças são mais drásticas, com quebra e formação de ligações químicas^[162].

De acordo com Hammer e Norskov^[160], a descrição de átomos da superfície de um sólido através de cálculos *DFT* se faz por meio da escolha de uma estratégia que visa limitar a quantidade de átomos tratados explicitamente. Há basicamente dois métodos que viabiliza o cálculo:

- i. Método *cluster*, o qual descreve apenas um agrupamento limitado de átomos da superfície, considerando que outros átomos mais distantes do adsorvato de interesse não são importantes.
- ii. Método *slab*, que consiste na descrição de um plano atômico com estrutura periódica ao longo da superfície. O tamanho da célula unitária superficial é determinante para o custo

computacional e, em princípio, esta célula unitária deve ser grande o suficiente para que não haja interações do adsorvente com células unitárias vizinhas, produzindo assim um vácuo na super-célula formada.

Sendo assim, o método *slab* pode ser considerado mais vantajoso visto que descreve melhor as propriedades de superfície em relação ao outro método, devido às condições periódicas de contorno para um dado número de átomos na super-célula.

Assim como outros sólidos com estrutura do tipo espinélio, terminações superficiais de Mn_3O_4 pertencem à intrigante classe de superfícies polares, formalmente caracterizadas por um potencial eletrostático descompensado, o que faz surgir um momento dipolo perpendicular à superfície. No entanto, Kresse e colaboradores^[163] mostraram que esta instabilidade formal é uma consequência artificial do modelo iônico simplificado e pode ser removida por mecanismos envolvendo alterações próximas à superfície, tais como redistribuição de cargas, reconstrução, e interações com átomos vizinhos.

Há relatos na literatura^[18, 19] de que a clivagem da hausmanita leva indistintamente à superfície orientada (001). Não obstante, também tem sido reportado^[164] estudo da formação de filmes finos de Mn_3O_4 orientados em outras direções cristalográficas, tais como a superfície (110) orientada em substrato de SrTiO_3 . Nesse sentido, baseado na estrutura otimizada do *bulk*, testamos vários modelos de *slab* da hausmanita para comparar as energias de clivagem de diferentes planos.

Nesta parte do trabalho serão mostrados os detalhes computacionais para realização do estudo de superfícies de clivagem da hausmanita e alguns resultados obtidos até esta etapa do doutorado. Ao final do capítulo apresentaremos algumas conclusões gerais sobre o sólido Mn_3O_4 e suas superfícies.

3.2.1 Aspectos Computacionais

Utilizamos a metodologia *DFT*/ondas planas no estudo de reconstrução das superfícies da hausmanita. Todos os cálculos foram realizados usando o programa *Quantum Espresso* (*PWscf*)^[109]. Todo o protocolo de cálculo adotado no estudo do *bulk* foi mantido para a simulação de superfícies de Mn_3O_4 . A energia de corte usada foi de 40 Ry, e a malha de pontos-*k* 3x3x1 para integração da zona de Brillouin seguindo o esquema de Monkhorst-Pack^[125] para

os cálculos de otimização dos *slabs*, com critério de convergência de 10^{-9} Ry para tolerância de erro no ciclo auto-consistente de energia.

Utilizamos o funcional *XC GGA/PBE*^[81] e potencial *PAW*^[101], os mesmos usados na simulação do *bulk*, uma vez que estes parâmetros reproduziram as propriedades do sólido apresentando razoável concordância com os dados experimentais. As configurações eletrônicas dos estados de valência dos átomos de manganês e oxigênio foram as mesmas do estudo do *bulk*, mencionadas na seção 3.1.1. Foram mantidos os parâmetros de rede cristalina da estrutura otimizada do *bulk*, fazendo-se os cálculos de otimização de geometria apenas nas posições atômicas.

3.2.2 Modelos de Superfícies

A partir da estrutura tetragonal otimizada *I4₁/amd* do *bulk* da hausmanita, com os parâmetros $a = 5,760 \text{ \AA}$, $b = 5,774 \text{ \AA}$ e $c = 9,580 \text{ \AA}$, foram geradas diferentes superfícies, ilustradas na Figura 3.2.1, com o objetivo de testar o plano de clivagem preferencial do óxido. As superfícies são identificadas pelos seguintes índices de Miller: (001), (100), (010), (101), (011), (110), (111) e (112). Vale ressaltar que as superfícies cristalinas mais comumente observadas são aquelas que apresentam menores índices, pois requerem menor quantidade de energia para serem criadas, além de apresentar maior ocorrência.

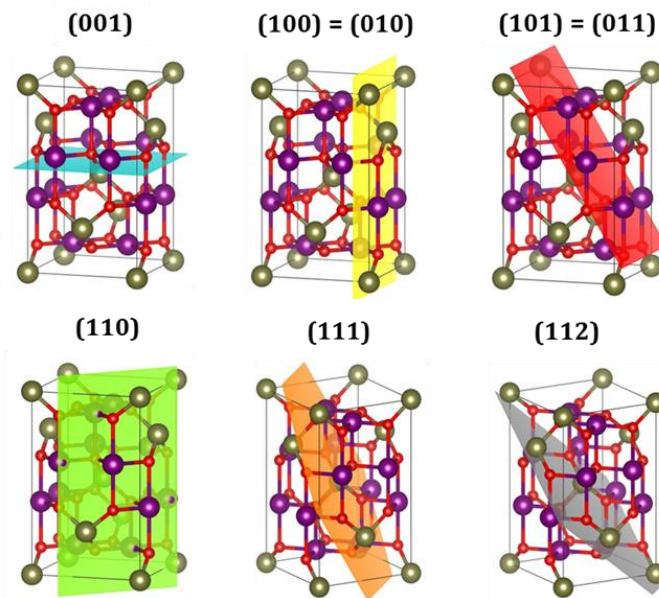


Figura 3.2.1 Planos de clivagem propostos a partir do bulk otimizado da hausmanita. Os planos (100) e (010) são equivalentes, assim como (101) e (011). Em verde, cátions Mn_{Td}^{2+} , em roxo, Mn_{Oh}^{3+} , e vermelho O^{2-} .

Após a clivagem, criaram-se superfícies seguindo um modelo de *slab*, que consiste em estruturas periódicas em duas dimensões originadas através de cortes em cristais. Foi criado um vácuo de 12\AA na direção perpendicular à superfície, com o intuito de evitar interações entre o *slab* e sua imagem no sólido estudado, conforme ilustrado na figura B1 do material suplementar B (apêndice).

A energia de superfície^[159, 162] (γ) é definida como a energia de formação de uma superfície do *bulk*, calculada por meio da equação 3.6. Em geral, seus valores estão na faixa de 0,1 e $1,0\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ para sulfetos minerais,^[158, 159] e acima de 1,0 para óxidos metálicos^[165, 166], onde os menores valores de γ estão associados às superfícies de clivagem mais favoráveis e, consequentemente, mais estáveis.

$$\gamma = \frac{E_{sre}^n - nE_{bulk}}{2A} \quad (3.6)$$

Na equação 3.6, E_{sre} é a energia da superfície relaxada de um *slab* com n camadas, E_{bulk} é a energia de *bulk* otimizado, e $2A$ denota a área de duas superfícies (inferior e superior), as quais são formadas durante o processo de clivagem. No processo de formação das superfícies, conforme destacado no início da seção 3.2, podem ocorrer quebra de ligações químicas, relaxação ou reconstrução destas ligações. Desta forma, a energia de relaxação de

superfície (S_{re}^x) é obtida após um cálculo de otimização das posições atômicas do modelo investigado, e a energia de clivagem superficial ($\gamma_{clivagem}$) consiste na energia de superfície não reconstruída (ou relaxada). As equações 3.7 e 3.8 representam o cálculo de S_{re}^x e $\gamma_{clivagem}$, em que E_{Sre-x} e E_{Snre} são as energias do sistema sob o regime de relaxação e não-relaxação, respectivamente.

$$S_{re}^x = \frac{E_{Sre-x} - E_{Snre}}{2A} \quad (3.7)$$

$$\gamma_{clivagem} = \frac{E_{Snre} - E_{bulk}}{2A} \quad (3.8)$$

Conforme explica Soares Jr. *et. al.*^[159], no processo de clivagem, duas superfícies são criadas e relaxadas. Portanto, ambas as superfícies devem ser consideradas na estimativa de energia de superfície. Considerando o plano *ab*, a energia de relaxação das superfícies 1 (base, S_{re-1}) e 2, (topo, S_{re-2}), e a energia de clivagem (não-relaxada, $\gamma_{clivagem}$) são consideradas para estimar a energia de superfície descritas pelas equações 3.9 e 3.10:

$$\gamma_{superfície} = S_{re}^1 + S_{re}^2 - \gamma_{clivagem} \quad (3.9)$$

$$\gamma_{superfície} = \frac{E_{Sre-1} + E_{Sre-2} - E_{Snre} - E_{bulk}}{2A} \quad (3.10)$$

As grandezas E_{Sre-1} e E_{Sre-2} na equação 3.10 são computadas separadamente por meio de otimização de geometria tomando como geometria inicial a superfície não-relaxada. E_{Snre} é estimada por cálculo no ponto do *slab* com as posições atômicas fixadas no *bulk*. E_{bulk} é a energia do bulk com estrutura otimizada correspondendo ao número de células unitárias utilizadas no modelo de superfície em questão. Para todas as superfícies de Mn_3O_4 utilizamos super-células (2x2x1), as quais correspondem a quatro vezes o valor da energia do *bulk* na célula unitária.

Em todas as superfícies modeladas mantivemos congeladas as duas primeiras camadas de átomos da base, localizadas no plano cristalográfico *ab* e na origem do eixo *c*, com o objetivo de preservar as características do *bulk* e observar a reconstrução ou relaxação no processo de otimização da superfície de clivagem superior exposta. Esse mesmo procedimento foi aplicado à exposição da superfície de clivagem inferior, considerando que a hausmanita possui planos assimétricos, levando a terminações atômicas distintas. Para todos os *slabs* testados também mantivemos fixa a proporção estequiométrica de Mn_3O_4 .

3.2.3 Energia de Clivagem e Estruturas Otimizadas das Superfícies

As tabelas 3.2.1 e 1B do material suplementar B, apresentam os valores de área superficial, energia de clivagem ($\gamma_{clivagem}$), energia de superfície ($\gamma_{superfície}$) e as energias de relaxação na base (S_{re}^1) e no topo (S_{re}^2) dos *slabs*. A partir dos dados computados é possível perceber que a $\gamma_{clivagem}$ está relacionada ao número de ligações quebradas na hausmanita.

Grandes diferenças entre as energias de clivagem e de superfície indicam elevada relaxação da superfície, como pode ser observado nas ilustrações das figuras 3.2.2 e 3.2.3. De acordo com os nossos cálculos *DFT*, os planos (101) e (100) apresentaram, respectivamente, a maior energia de clivagem ($6,49 \text{ J m}^{-2}$) e maior energia de superfície ($1,93 \text{ J m}^{-2}$), o que sugere valores de energia de reconstrução/relaxação mais elevados.

O plano (001) é o mais favorável à clivagem em relação aos demais planos cristalográficos simulados, apresentando o valor de $\gamma_{clivagem} = 2,33 \text{ J m}^{-2}$. Este mesmo plano apresentou o menor valor de energia de superfície ($\gamma_{superfície} = 1,40 \text{ J m}^{-2}$), e menor energia de reconstrução frente aos demais planos investigados, sendo, portanto, a superfície mais estável da hausmanita. Avaliamos as diferentes ligações desse plano, para a ligação $\text{Mn}_{\text{Oh}}^{3+} \dots \text{O}_{\text{equatorial}}$ verificamos variação no comprimento menor que $0,05 \text{ \AA}$, enquanto que as ligações $\text{Mn}_{\text{Oh}}^{3+} \dots \text{O}_{\text{axial}}$ variaram cerca $0,07 \text{ \AA}$ e $\text{Mn}_{\text{Td}}^{2+} \dots \text{O}$ variou $0,03 \text{ \AA}$.

Tabela 3.2.1: Energias de clivagem e de superfície dos diferentes planos cristalográficos modelados de Mn_3O_4 . Todas as energias estão em J m^{-2} .

Superfícies	$\gamma_{clivagem}$	S_{re}^1 (relaxação na base)	S_{re}^2 (relaxação no topo)	$\gamma_{superfície}$
(001)	2,33	1,81	1,92	1,40
(100) = (010)	5,07	3,44	3,56	1,93
(101) = (011)	3,38	2,76	2,48	1,96
(110)	6,49	4,26	4,09	1,85
(111)	3,54	2,65	2,57	1,68
(112)	3,14	2,44	2,48	1,78

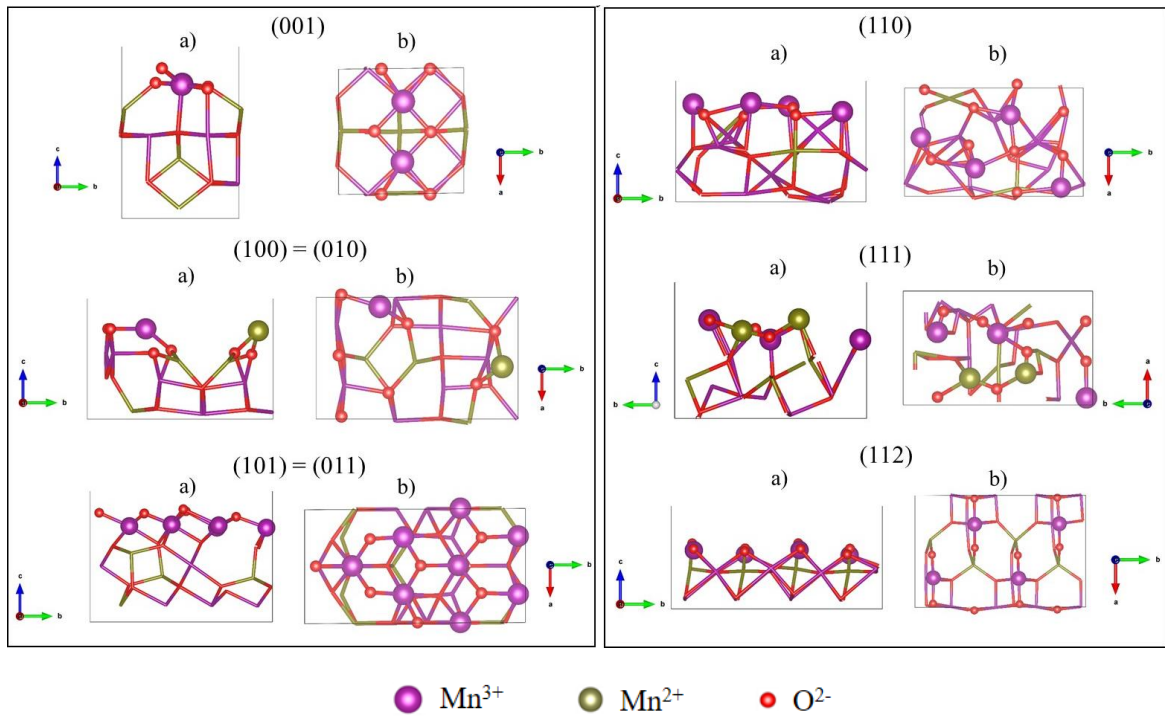


Figura 3.2.2. Relaxação dos *slabs* mantendo 2 camadas da base congeladas, considerando o plano do eixo *ab*. a) vista lateral e b) vista superior.

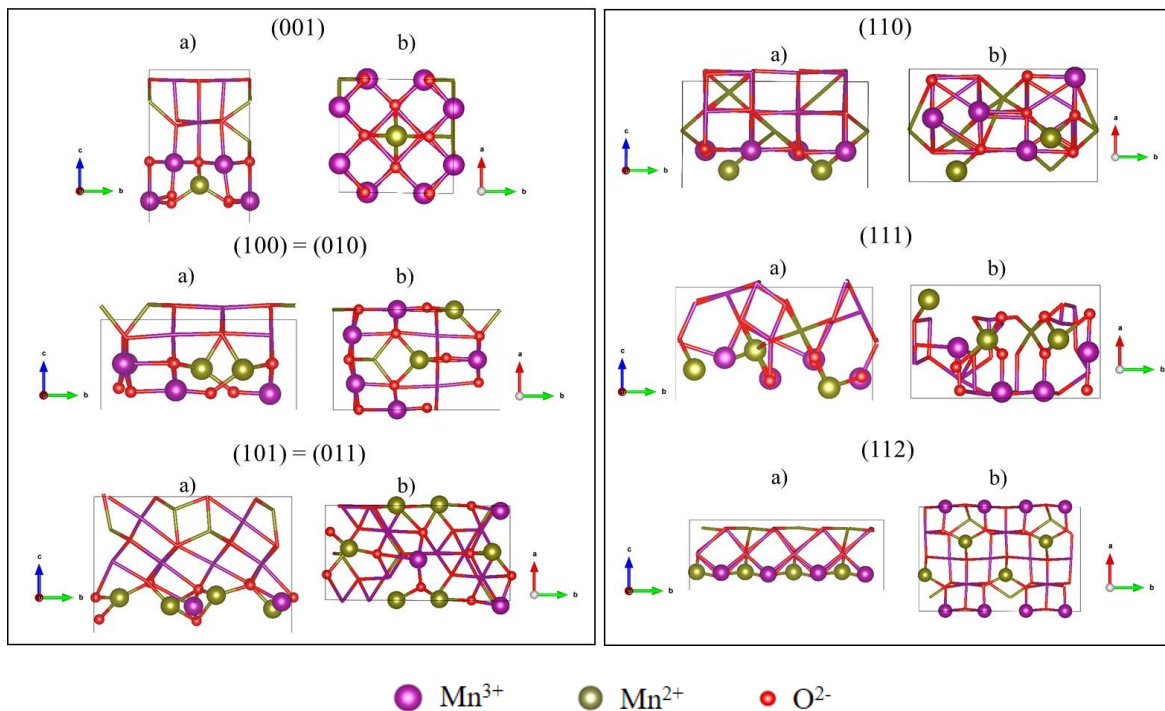


Figura 3.2.3. Relaxação dos *slabs* mantendo 2 camadas do topo congeladas, considerando o plano do eixo *ab*. a) vista lateral e b) vista inferior.

Kim *et al.*^[167], estudaram planos de clivagem de um sistema do tipo espinélio LiMn_2O_4 através de cálculos *DFT/PBE*, semelhante à estrutura de Mn_3O_4 , e encontraram valores de energia de superfície para o plano (001) da ordem de $0,90 \text{ J m}^{-2}$.

Bayer *et al.*^[19] também mostraram a elevada estabilidade da superfície (001) da hausmanita por meio de estudo experimental e teórico da interface de nanofilmes de Mn_3O_4 em substrato de MnO . Através das técnicas espectroscópicas de absorção e emissão de raios X (*XAS*, *XPS*; *High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*, *HREELS*), difração de elétrons de baixa energia (*Low Energy Electron Diffraction*, *LEED*) e cálculos *DFT* os pesquisadores estudaram o crescimento de filmes orientados de Mn_3O_4 em substratos de MnO (001) suportados em Pd (100), com constantes de rede planar alinhadas ao longo da direção (110) do suporte MnO . Este trabalho mostrou que interfaces abruptas podem existir entre os sistemas óxidos MnO e Mn_3O_4 , argumentando que esse processo foi facilitado por uma relativamente baixa energia de rede – cerca de $22 \text{ meV átomo}^{-1}$. Finalmente, a análise dos difratogramas *LEED* mostrou que a conversão $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ procede facilmente na direção (001), indicando o caráter redox reversível da transição.

No processo mais favorável de clivagem do *bulk* ao longo do plano (001), são formadas duas superfícies assimétricas (base (001)-1 e topo (001)-2, considerando o plano *ab*), que expõe os cátions Mn^{2+} e Mn^{3+} (respectivamente esferas verdes e roxas da figura 3.2.4), localizados nos sítios tetraédricos e octaédricos, bem como os átomos de oxigênio ligados a estes centros metálicos. A clivagem deste plano alterou a compensação de spin nas superfícies. Para (001)-1 a polarização de spin em Mn^{2+} é de $4,3\mu_B$ por átomo, e $3,6\mu_B$ por átomo em Mn^{3+} . Na superfície (001)-2 os valores de polarização são $4,6$ (Mn^{2+}) e $3,5$ (Mn^{3+}). Conforme aferido na análise *QTAIM* do *bulk*, as ligações presentes na hausmanita são tipicamente não-direcionais, isto é, de natureza predominantemente iônica. Sendo assim, são mais susceptíveis ao cisalhamento interplanar, levando à quebra destas ligações (figura B3, apêndice).

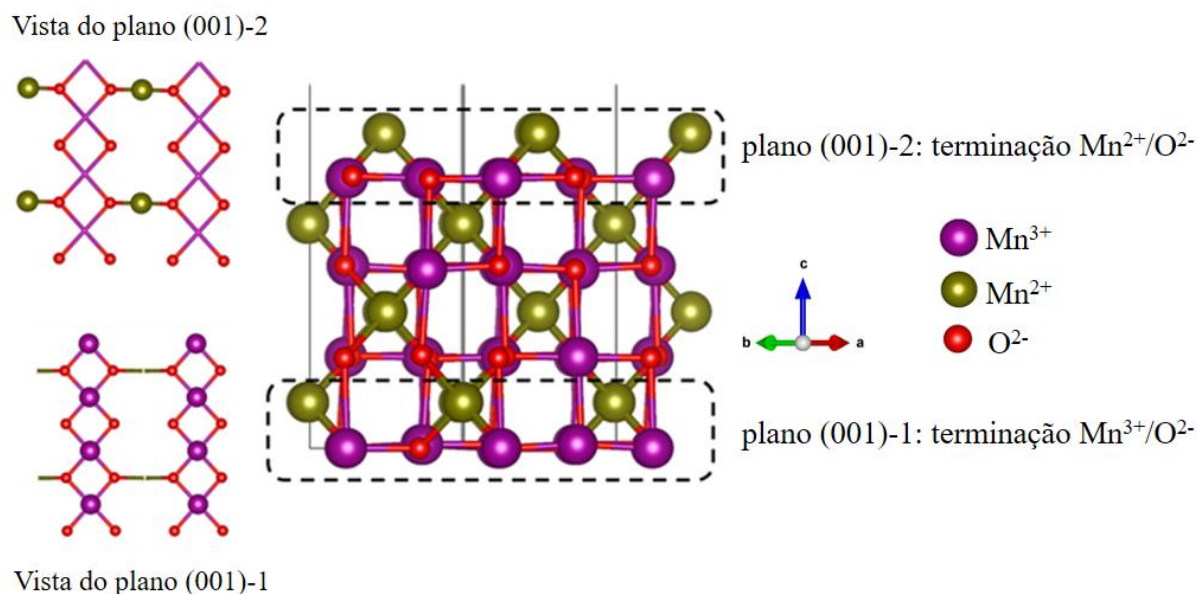


Figura 3.2.4 Estrutura atômica assimétrica da superfície (001) de Mn_3O_4 .

Portanto, a superfície (001) da hausmanita foi escolhida para as etapas posteriores deste trabalho, que consiste no estudo da adsorção de moléculas de água e das espécies de arsênio, especificamente $\text{As}(\text{OH})_3$ e $\text{AsO}(\text{OH})_3$. A definição da espessura adequada do *slab* dessa superfície foi avaliada com o intuito de garantir que a parte interna se comporte como o *bulk*. Conforme ilustrado na figura B2 (apêndice), a energia de formação de superfície foi estudada variando-se de 3 até 7 o número de camadas atômicas do *slab* ao longo do eixo *c*, mantendo-se a mesma proporção estequiométrica de $2\text{Mn}^{2+}:4\text{Mn}^{3+}:8\text{O}^{2-}$. O sistema com 3 camadas é irrelevante neste estudo, pois não garante representabilidade da unidade assimétrica de Mn_3O_4 . O modelo contendo 4 camadas é equivalente ao *bulk* do sólido, uma vez que a célula unitária apresenta 28 átomos.

O gráfico da figura B4 foi traçado de acordo com a equação 3.6 e indica que os *slabs* com 4, 5, 6 e 7 camadas atômicas apresentam convergência da ordem $0,02 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, que os habilitam para continuidade do estudo de adsorção. Assim, foi escolhido o modelo de 4 camadas ao longo de *c*, visto que representa de forma satisfatória as propriedades do *bulk* e da superfície da hausmanita.

3.3 CONCLUSÕES GERAIS

Hausmanita (Mn_3O_4) é um promissor material amplamente usado em processos catalíticos, sensor de gás e em dispositivos eletrônicos. Nosso estudo está focado na aplicação deste óxido em processos de adsorção para remoção de arsênio, espécies químicas nocivas presentes na água. Sua estrutura é do tipo espinélio, com arranjo tetragonal, o qual apresenta distorção Jahn-Teller. O óxido possui ainda em seu arranjo cristalino os centros metálicos Mn bivalente e trivalente, ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.

Cálculos *DFT*/ondas planas foram realizados, vislumbrando uma descrição adequada do *bulk* da hausmanita. Os dados estruturais computados indicaram uma razoável concordância com os parâmetros cristalográficos experimentais, o que demonstra boa precisão dos cálculos. O sistema modelado é caracterizado como um sólido semicondutor, com estrutura de bandas em concordância com as propriedades eletrônicas experimentais, embora os nossos dados de energia de *bandgap* calculado esteja subestimado em relação aos dados experimentais. A *DOS* projetada sobre os átomos de Mn_3O_4 demonstrou a contribuição eletrônica dos orbitais *d* do manganês e *p* do oxigênio, considerando o nível de Fermi.

As propriedades locais do *bulk* da hausmanita, aferidas por meio da análise *QTAIM*, mostraram que a ligação Mn...O tem natureza iônica, em consonância com o grau de ionicidade calculado igual a 60%. Além disso, não foram encontrados pontos críticos de ligação para Mn...Mn. Análise de *ELF* reiterou o caráter iônico das ligações químicas presentes no óxido, através da localização de funções de elétrons bem definida no estudo topológico da densidade eletrônica do sistema.

A partir dos parâmetros calculados para o *bulk*, foi realizado estudo *ab initio* das superfícies de clivagem da hausmanita, adotando protocolo de cálculo semelhante ao estudo do *bulk*. As energias de clivagem e de superfície foram estimadas para diferentes planos cristalográficos de Mn_3O_4 . Conforme relatado na literatura, o plano (001) é considerado a superfície mais favorável à clivagem, apresentando energia de superfície de $1,40 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. Nesta superfície os cátions Mn^{2+} , Mn^{3+} e O^{2-} são expostos de maneira assimétrica após a clivagem.

Assim, a superfície (001) foi escolhida para o estudo do mecanismo de adsorção de moléculas de água e espécies inorgânicas de arsênio ($\text{As}(\text{OH})_3$ e $\text{AsO}(\text{OH})_3$), com base na energia de clivagem e de superfície menores frente aos outros planos testados, e que expõe os

átomos envolvidos no mecanismo de adsorção, assunto que será abordado de maneira mais detalhada no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4: ADSORÇÃO DE ÁGUA E MECANISMO DE OXIRREDUÇÃO DE $\text{As}(\text{OH})_3/\text{AsO}(\text{OH})_3$ NA SUPERFÍCIE (001) DE Mn_3O_4

Este capítulo está organizado em três seções: processos de adsorção de moléculas de água nas superfícies (001) da hausmanita, adsorção de $\text{As}(\text{OH})_3$ e $\text{AsO}(\text{OH})_3$ em Mn_3O_4 (001), e na 3ª seção apresentaremos uma proposta de mecanismo de oxidação de As(III) em As(V) através da redução de Mn(III) em Mn(II) presentes na superfície (001) da hausmanita. Primeiramente abordaremos os aspectos computacionais utilizados no processo de adsorção das moléculas de água, bem como os resultados alcançados. Daremos o mesmo tratamento para a adsorção das espécies inorgânicas de As, detalhando alguns parâmetros químicos a serem considerados na adsorção tais como a especiação química do arsênio e o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de Mn_3O_4 . Na última seção apresentaremos um caminho de reação factível, em consonância com os dados experimentais, para a conversão de $\text{As}(\text{OH})_3$ em $\text{AsO}(\text{OH})_3$ na presença de água na superfície (001) do sólido Mn_3O_4 , utilizando a metodologia *NEB (Nudge Elastic Band)* implementada no pacote computacional *Quantum Espresso* (versão 5.0.1).

4.1 ADSORÇÃO DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE (001) DE Mn_3O_4 ¹

O mecanismo de adsorção de água em superfícies de óxidos tem sido objeto de muitos estudos devido à sua importância para compreensão de numerosos fenômenos fundamentais tais como catálise heterogênea,^[168] corrosão, passivação^[169, 170], retenção de íons e processos geoquímicos^[171, 172]. Diversas propriedades de materiais e rotas sintéticas estão relacionadas a transferência de íons e moléculas entre a fase aquosa e a superfície do sólido. Assim, para entender e controlar processos corrosivos, incorporação de traços metálicos em redes cristalinas, crescimento de cristais ou dissolução, é necessário a compreensão, em nível molecular, das interações entre a superfície do sólido, as espécies reagentes e a água^[173]. Por exemplo, dissolução e adsorção de solutos são regulados pela estrutura da interface sólido/água^[174].

A especiação química em interfaces sólido/água é de grande relevância em muitos processos geoquímicos, porém é notoriamente difícil de integrar modelos de especiação em razoável concordância com os dados experimentais de equilíbrio. Conforme destaca Bickmore *et al.*^[175] há pelo menos duas razões para esta dificuldade. Primeiro, superfícies de sólidos

¹ Parte deste material foi publicado em *J. Phys. Chem. C*, 122, 36, 20841-20849 (2018)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06201

podem adquirir cargas locais não-balanceadas que afetam a constante de equilíbrio de reações superficiais, e estes efeitos eletrostáticos são altamente variáveis com o pH e a força iônica. Em segundo lugar, é impossível separar experimentalmente as contribuições de grupos funcionais distintos em superfícies sólidas.

Em estudos preliminares, esse grupo de pesquisadores desenvolveram um método de previsão de constantes de acidez (pK_a) de superfícies de óxidos baseados em três fatores principais: ligação de valência, ionicidade de ligação e geometria molecular^[176]. Nesse trabalho mostraram qualitativamente que, através de cálculos eletrostáticos e simulação dinâmica molecular *ab initio*, a ionicidade da ligação metal-oxigênio controla o grau de afastamento do trabalho eletrostático de remoção de prótons a partir de condições ideais. A valência de ligação controla a extensão da solvatação de grupos funcionais individuais e a geometria molecular controla a resposta dielétrica local. A dinâmica molecular de monômeros solvatados indicaram claramente que as ligações de hidrogênio entre os grupos oxo(hidroxo) e as moléculas de água ajustam-se para obedecer a regra de soma de valências, ao invés de manter uma valência fixa baseada na coordenação dos átomos de oxigênio como previsto pelo modelo padrão de complexação *MUSIC (Multipurpose Simulation Code)*^[175, 176].

A ideia básica para a determinação de pK_a para superfícies de óxidos^[175] é que a energia livre de uma reação de dissociação ácida (ΔG_a^0) pode ser dividida em contribuições de acordo com a equação 4.1:

$$\Delta G_a^\ominus = \Delta G_{int}^0 + \Delta G_{elec}^0 = \Delta G_{chem}^0 + \Delta G_{elec}^{0*} + \Delta G_{elec}^0, \quad (4.1)$$

Onde ΔG_{elec}^\ominus é o trabalho eletrostático de remoção de próton de uma superfície carregada ou partícula com uma geometria idealizada, e ΔG_{int}^0 é a energia intrínseca de remoção de próton, significando a contribuição de energia livre de tudo o que é do termo de trabalho idealizado. Além disso, ΔG_{int}^0 pode ser decomposto em ΔG_{chem}^0 , que é a energia de formação e quebra de ligações químicas, e ΔG_{elec}^{0*} que representa o trabalho eletrostático de remoção de próton não contabilizado pelo tratamento eletrostático geometricamente simplificado usado para estimar ΔG_{elec}^0 . O parâmetro ΔG_{chem}^0 pode ser estimado baseado na valência, ΔG_{elec}^{0*} é estimado a partir da ionicidade das ligações metal...O e a geometria molecular do sistema. Juntos, esses parâmetros são usados para determinar os valores de pK_a intrínseco.

O estudo de mecanismo de adsorção de moléculas de água em superfícies de materiais óxidos inorgânicos tem chamado atenção de experimentalistas e teóricos, devido ao desempenho essencial na reatividade química da interface óxido/água^[177, 178]. Borguet e colaboradores^[178] apresentaram evidências experimentais do efeito estrutural de solvente na reatividade interfacial do sistema SiO₂/água usando espectroscopia vibracional. A resposta do arranjo molecular do solvente com a presença de cátions Na⁺ na interface é dependente do pH, com elevada sensibilidade em pH neutro. A região do estiramento OH na interface SiO₂/água apresentou duas bandas em 3200 cm⁻¹ e 3400 cm⁻¹, comumente atribuídas as contribuições das interações de hidrogênio fortes e fracas, respectivamente. Os espectros vibracionais mostraram que a presença do NaCl influencia o arranjo molecular da água na interface sílica/água, dependendo do pH do *bulk* e ainda da densidade de carga na superfície de SiO₂.

Do ponto de vista teórico, há uma diversidade de investigações sobre os mecanismos de adsorção de água em sólidos inorgânicos. Por exemplo, Parker *et al.*^[174] estudaram a interação da água com três superfícies sólidas, (001) e (012) da hematita e (104) da calcita, através da simulação de dinâmica molecular. Mostraram que a formação de monocamada de água depende da geometria da superfície. Estudos *DFT*^[179] da interação de O₂, H₂O, N₂ e O₃ com o sólido ZnO mostraram que a água interage fortemente com a superfície (10 $\bar{1}$ 0), apresentando energia de adsorção da ordem de -22 kcal mol⁻¹. Este trabalho também investigou os mecanismos de adsorção de água por diferentes processos: molecular, dissociativo e a mistura dos dois caminhos, considerando 50% molecular e 50% dissociativo, sendo a diferença de energia muito pequena entre os processos molecular e dissociativo (menor que 0,5 kcal mol⁻¹).

Outros estudos têm mostrado que a água pode adsorver de forma molecular em algumas superfícies de óxidos, e dissociar completamente em outros sólidos^[170, 180-182]. É o que se verifica quando comparamos os mecanismos de adsorção de água na superfície (110) dos sistemas SnO₂, In₂O₃ e TiO₂. Para o óxido SnO₂, observa-se claramente uma preferência pelo processo dissociativo, com energia de adsorção por molécula de água de -34 kcal mol⁻¹. Na titânia rutilo (*r*-TiO₂) ocorre os dois processos, sendo preferencial a adsorção molecular (-19,0 kcal mol⁻¹) em relação ao mecanismo dissociativo (-15,6 kcal mol⁻¹). Para o trióxido de índio, verifica-se o processo dissociativo mais favorável do que o caminho molecular, com diferença de energia de adsorção da ordem de -10,4 kcal mol⁻¹. Os autores concluem que os óxidos

metálicos que dissociam de maneira mais efetiva as moléculas de água são caracterizados pela presença de estados eletrônicos 2p do oxigênio presente na superfície significativamente acima da banda de valência e dentro do *bandgap* destes óxidos^[183].

Considerando estes aspectos brevemente comentados, a presente seção tem como objetivo principal elucidar o mecanismo de adsorção de moléculas de água na superfície (001) da hausmanita, simulando a formação de monocamada de água (saturação dos sítios metálicos) pelos processos molecular e dissociativo. Enfatizamos que esta é uma etapa importante para a compreensão da reatividade química da superfície de Mn₃O₄ na interface sólido/água.

4.1.1 Aspectos Computacionais

Tomando como referência o plano (001) do óxido Mn₃O₄, tal como foi estudado e constatado no capítulo 3 desta tese que é o plano de clivagem preferencial da hausmanita, utilizamos as superfícies (001)-1 e (001)-2, que expõem respectivamente os sítios Mn²⁺ e Mn³⁺, para fazer os testes preliminares de adsorção de moléculas de água. As moléculas foram adsorvidas em diferentes posições, de acordo com o esquema ilustrado na figura 4.1.1, seguindo dois mecanismos de adsorção: molecular e dissociativo.

Para determinar o protocolo de cálculo de adsorção, utilizamos uma supercélula 2x2x1, realizamos testes de energia de corte e malha de pontos-*k* (material suplementar B, apêndice). O nível de cálculo usado, portanto, foi E_{cut} igual a 40 Ry, malha de pontos-*k* 1x1x1 (ponto gama) e critério de convergência igual a 10⁻⁶ Ry. Utilizamos o funcional de XC PBE e potencial PAW. Para a simulação de adsorção de água nas superfícies (001) de Mn₃O₄, os *slabs* contém 4 camadas estequiométricas com um total de 112 átomos, sendo 16 cátions tetraédricos de Mn²⁺, 32 cátions octaédricos de Mn³⁺ e 64 ânions O²⁻.

Todas as energias de adsorção foram calculadas usando a equação (4.2), onde E_{ads} é a energia de adsorção, n é o número de moléculas de água na superfície, $E_{superfície+água}$ é a energia total do sistema conjugado formado pela superfície (001) de Mn₃O₄ relaxada e a molécula de água adsorvida, $E_{superfície}$ é a energia da superfície relaxada e $E_{água}$ é a energia total da molécula de água isolada em uma caixa com dimensões idênticas àquela usada para o *slab*.

$$E_{ads} = \frac{1}{n} (E_{superfície+água} - E_{superfície} - nE_{água}) \quad (4.2)$$

Nos cálculos de adsorção não utilizamos a correção de dispersão de London, pois, conforme destacado por Grimme^[184] e Michaelides *et al.*^[185] a inclusão desse parâmetro não altera os resultados obtidos. De fato, eles mostraram que o efeito nas energias de reação são menores que $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

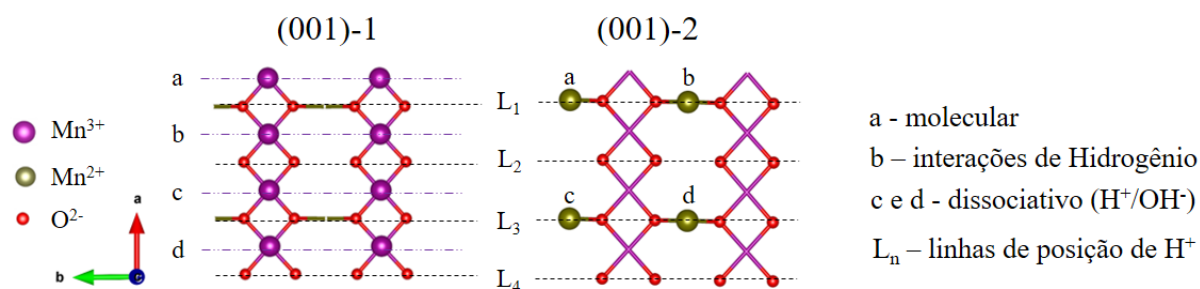


Figura 4.1.1 Posições de adsorção de H_2O nos centros metálicos da superfície (001) de Mn_3O_4 . Vista do plano (001)-1 (lado esquerdo), destaque para os cátions Mn^{3+} . Vista do plano (001)-2 com Mn^{2+} (lado direito).

4.1.2 Estabilidade dos sistemas de adsorção Mn_3O_4 (001)... H_2O

Os processos de adsorção de água na hausmanita foram investigados baseados nos mecanismos molecular e dissociativo nas superfícies (001)-1 e (001)-2. Em ambas as superfícies testamos os dois tipos de sítios metálicos (Mn^{2+} e Mn^{3+}) colocando a molécula de H_2O sobre esses cátions. No processo molecular ocorre concomitante formação de ligações de hidrogênio com as espécies de oxigênio presentes nas superfícies. As energias de adsorção de água são apresentadas na tabela 4.1.1, e as estruturas Mn_3O_4 (001)... H_2O termodinamicamente mais estáveis nas figuras 4.1.2 e 4.1.3, a seguir.

Considerando a adsorção molecular na superfície (001)-1, o sistema conjugado com H_2O interagindo com o sítio Mn^{3+} mais estável, ilustrada nas figuras 4.1.2-a e 4.1.2-b, apresentou energia de adsorção estimada em $-7,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. As figuras 4.1.2-c e 4.1.2-d ilustram a estrutura da água adsorvida e formando interações de hidrogênio com o grupo oxo da superfície que contribuíram para estabilizar o sistema, com energia estimada em $-7,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para o processo dissociativo (figuras 4.1.2-e e 4.1.2-f), a energia de adsorção foi estimada em $-0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Tabela 4.1.1: Energias de adsorção de moléculas de água na superfície (001) de Mn_3O_4 .

SISTEMAS DE ADSORÇÃO	ENERGIAS DE ADSORÇÃO (ΔE_{ads} / kcal mol ⁻¹)		
	MOLECULAR	INTERAÇÕES DE HIDROGÊNIO	DISSOCIATIVA
Mn^{3+} (001)-1...H ₂ O	-7,0	-7,4	-0,2
Mn^{2+} (001)-1...H ₂ O	-3,7	-5,1	-7,3
Mn^{3+} (001)-2...H ₂ O	-9,9	-10,0	-8,7
Mn^{2+} (001)-2...H ₂ O	-16,5	-15,4	-11,3

Na superfície (001)-2, uma molécula de água foi colocada sobre os sítios Mn^{2+} , seguindo o mesmo esquema de adsorção em (001)-1. Assim, a estrutura mais estável para adsorção molecular (figura 4.1.3-a e 4.1.3-b) apresentou energia igual a -16,5 kcal mol⁻¹. No processo de formação de ligações de hidrogênio do sistema Mn^{2+} (001)-2...H₂O, a energia estimada foi igual a -15,4 kcal mol⁻¹ (figuras 4.1.3-c e 4.1.3-d), e o processo dissociativo com energia de adsorção igual a -11,3 kcal mol⁻¹ (figuras 4.1.3-e e 4.1.3-f). Aqui fazemos um destaque para este sistema, pois verificamos que o processo dissociativo ocorreu com a formação de ponte através do grupo hidroxila, conectando-se aos dois sítios Mn^{2+} vizinhos.

Considerando a análise dos dados apresentados, verificamos que o mecanismo de adsorção molecular de H₂O sobre os sítios Mn^{3+} é o mais favorável para a superfície (001)-1. Por outro lado, o processo dissociativo é preferencial nesta superfície, se considerarmos os cátions Mn^{2+} adsorvidos. Fazendo a mesma análise para o sistema (001)-2, a tendência molecular também é a mais favorável para a adsorção nos sítios Mn^{2+} . Na nossa compreensão, deve haver um equilíbrio químico entre os processos molecular e dissociativo, uma vez que a diferença de energia entre esses mecanismos considerando a mesma superfície é menor que 5,0 kcal mol⁻¹, dentro dos limites de precisão do método teórico utilizado.

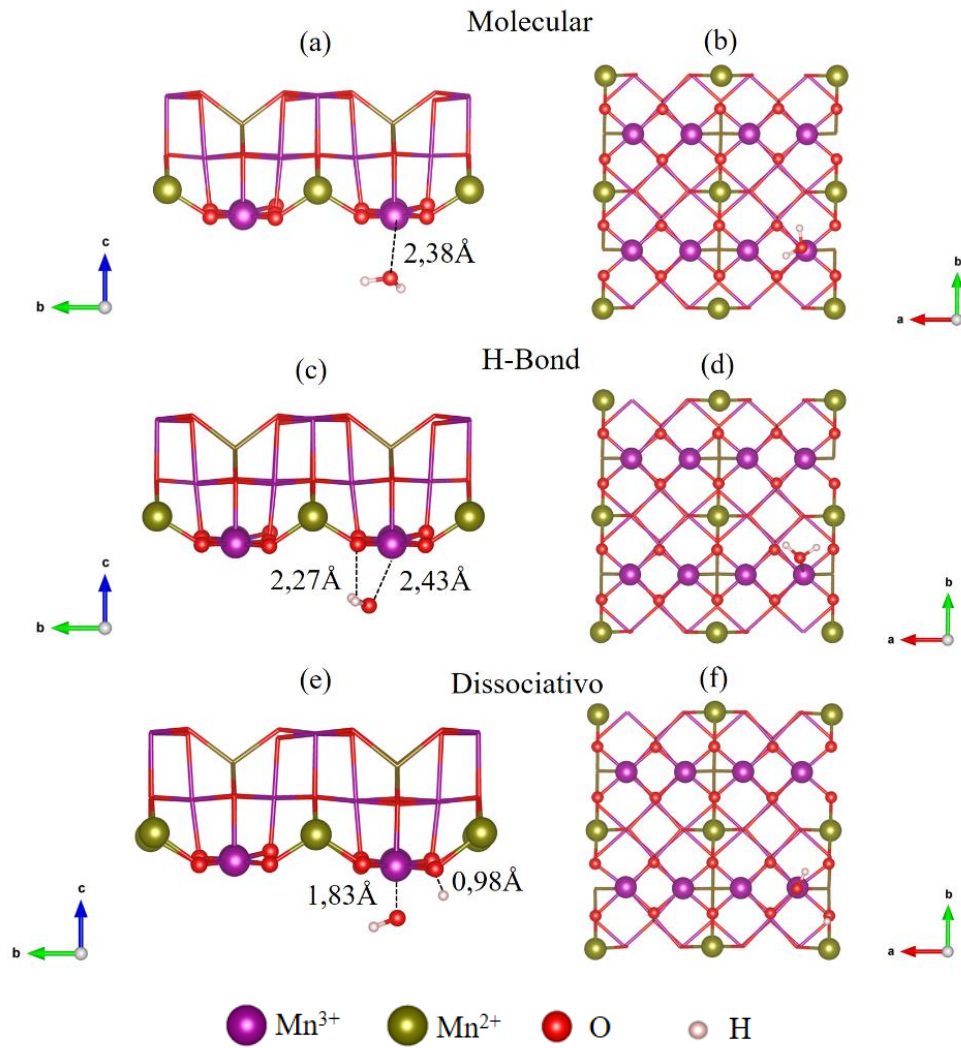


Figura 4.1.2. Estruturas mais estáveis de adsorção de H₂O na superfície (001)-1 de Mn₃O₄. (a) e (b) adsorção molecular. (c) e (d) ligações de hidrogênio. (e) e (f) adsorção dissociativa.

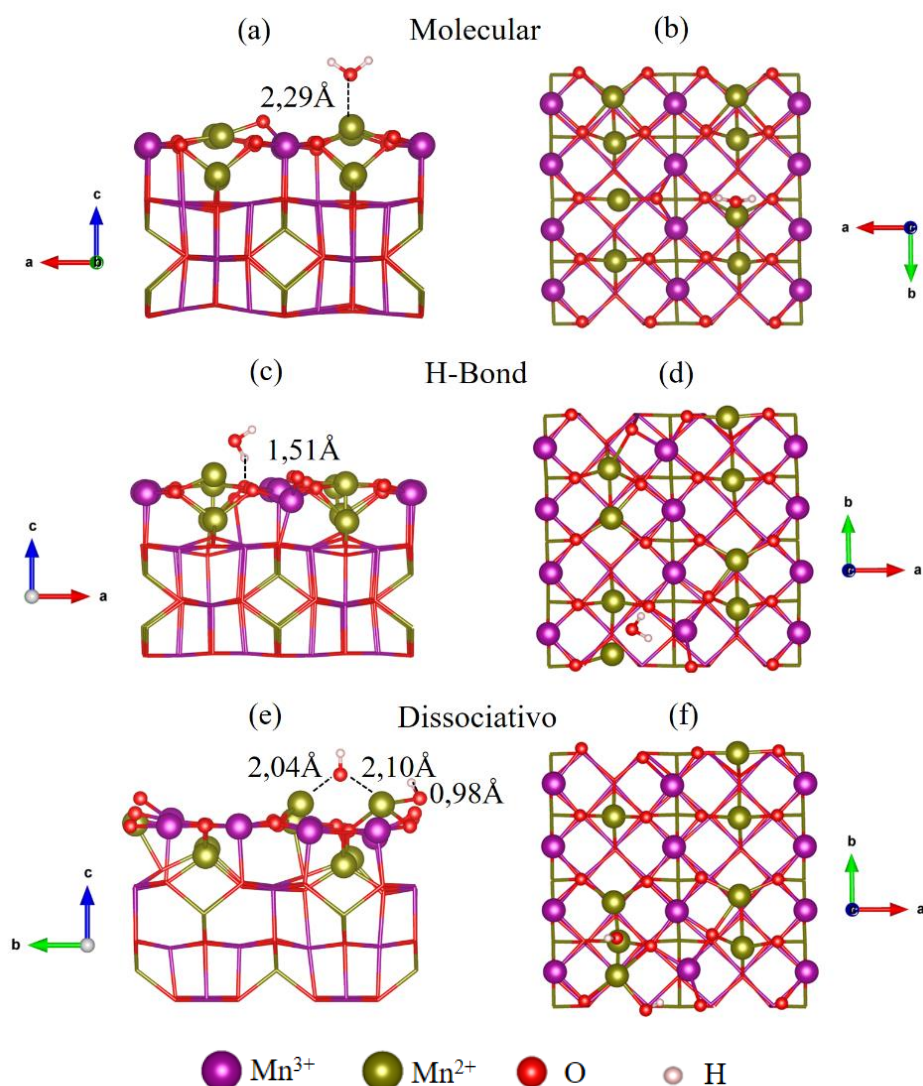


Figura 4.1.3 Estruturas mais estáveis de adsorção de H_2O na superfície (001)-2 de Mn_3O_4 . (a) e (b) mostra a adsorção molecular. (c) e (d) mostra a adsorção por meio de ligações de hidrogênio. (e) e (f) mostra a adsorção dissociativa.

Outro fator a ser considerado nesta análise é o arranjo geométrico e os efeitos eletrônicos nas superfícies assimétricas (001). Destacamos que no sistema (001)-2 os sítios Mn^{2+} ($-16,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) estão mais expostos em relação ao Mn^{3+} ($-7,0 \text{ kcal mol}^{-1}$), configurando impedimento estérico entre os centros metálicos. Além do fator geométrico, os efeitos eletrônicos – densidade de estados projetados localizados (*LDOS*) na banda de condução na faixa de 2,9 a 3,5 eV - também foram avaliados através das figuras 4.1.4 - 4.1.6. Os *LDOS* mostram claramente que os orbitais *d* de Mn^{2+} desocupados estão mais habilitados a receber o

par eletrônico da molécula de água, com destaque para o d_z^2 e d_{yz} . Portanto, concluímos que ambos os mecanismos estão presentes nas superfícies da hausmanita, com importantes consequências para a reatividade química deste óxido.

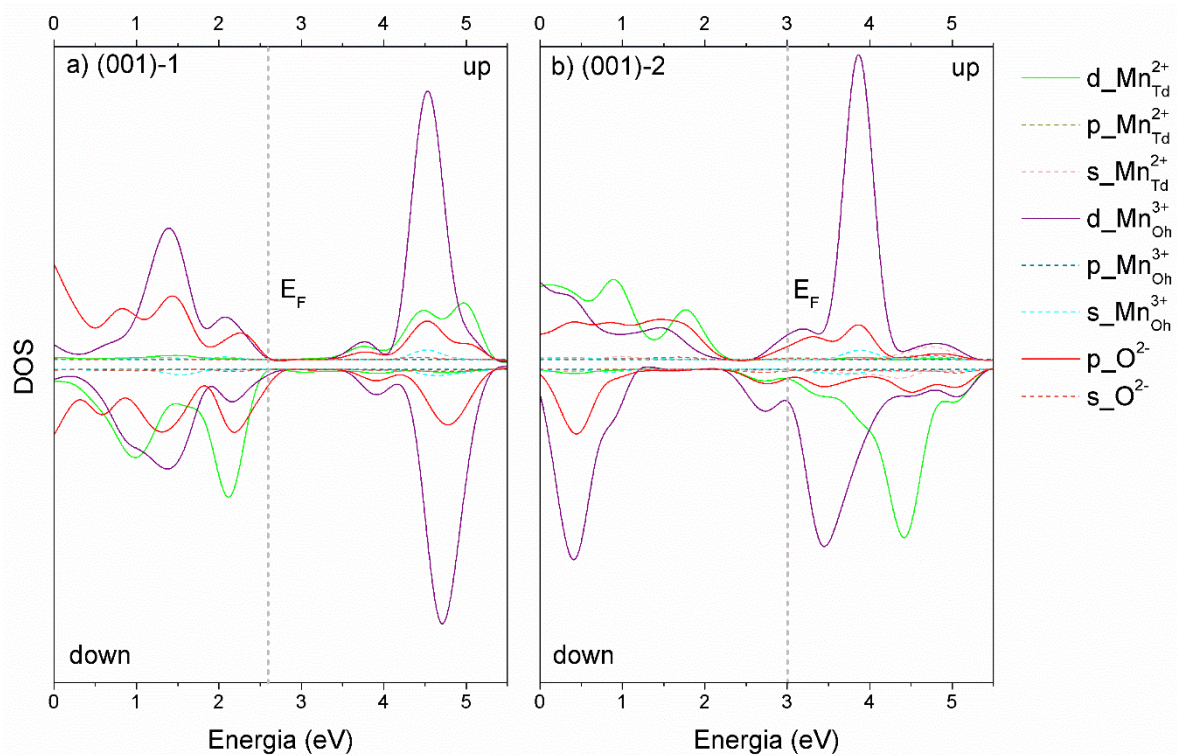


Figura 4.1.4 DOS projetado sobre os orbitais da superfície (001) de Mn₃O₄: a) (001)-1. b) (001)-2.

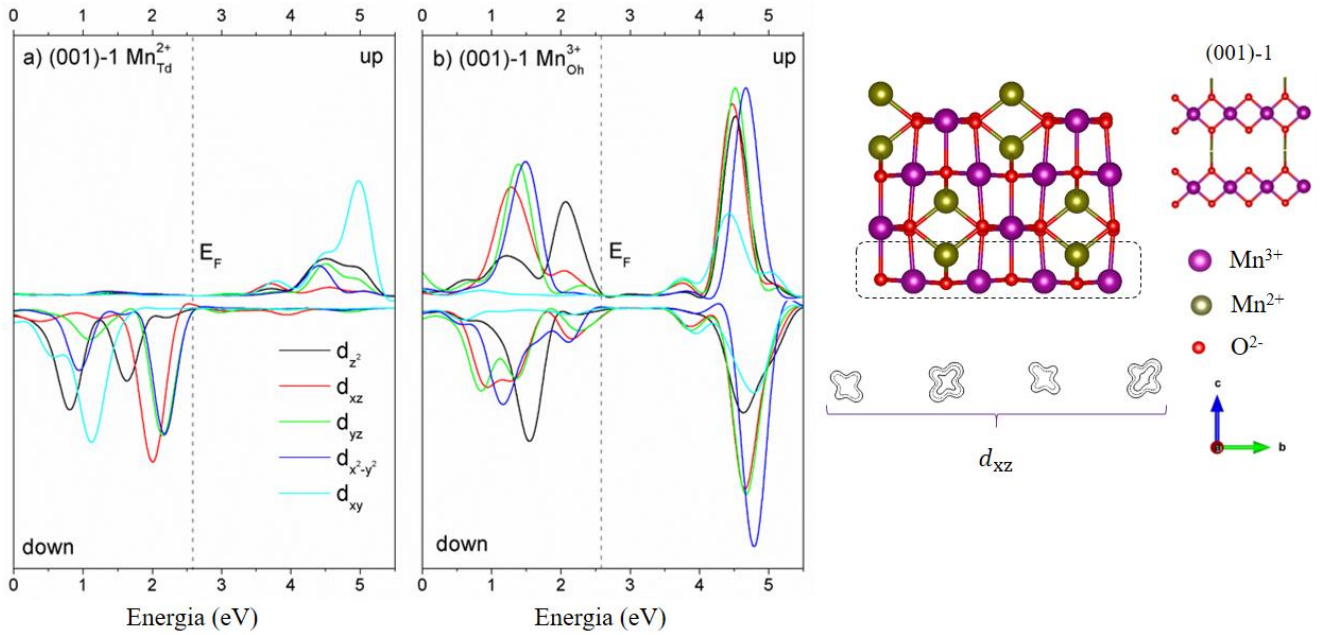


Figura 4.1.5 DOS projetado sobre os orbitais d de Mn presentes na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 : a) $\text{Mn}_{\text{Td}}^{2+}$ b) $\text{Mn}_{\text{Oh}}^{3+}$. DOS localizado (LDOS) variando na faixa de 2.9-3.5 eV, mostrado no lado direito.

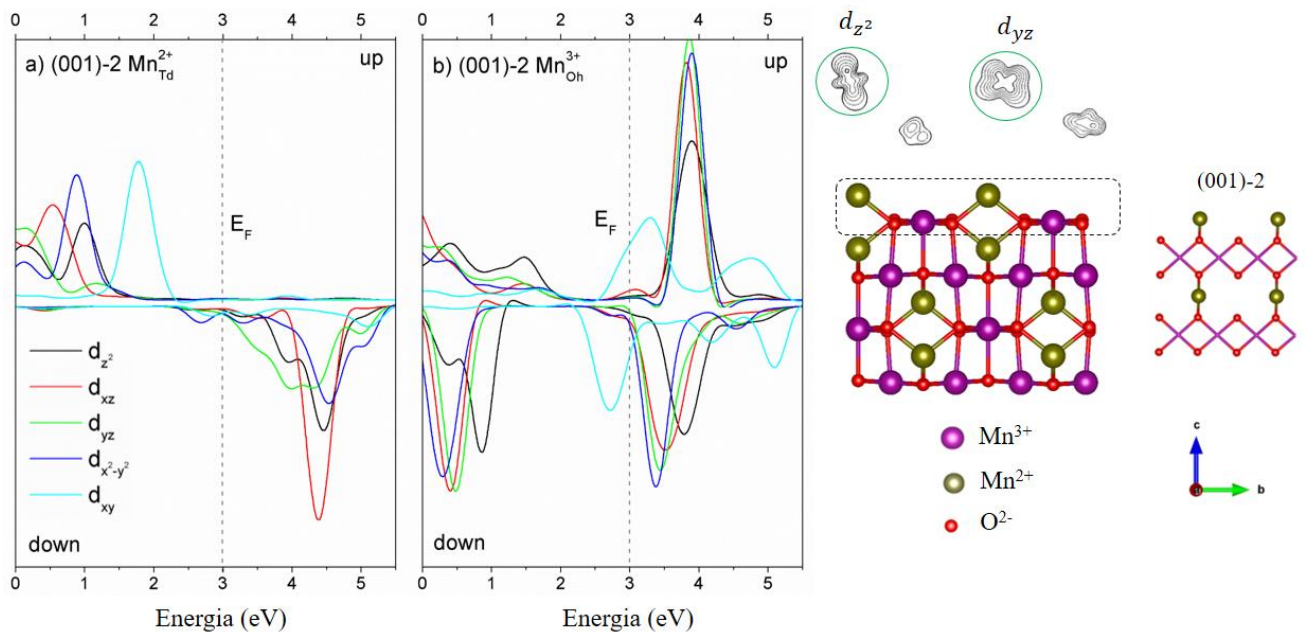


Figura 4.1.6 DOS projetado sobre os orbitais d de Mn presentes na superfície (001)-2 de Mn_3O_4 : a) $\text{Mn}_{\text{Td}}^{2+}$ b) $\text{Mn}_{\text{Oh}}^{3+}$. DOS localizado (LDOS) variando na faixa de 2.9-3.5 eV, mostrado no lado direito.

A superfície (001)-1 da hausmanita contém 8 sítios metálicos de Mn^{3+} expostos, enquanto que a superfície (001)-2 apresenta 4 cátions Mn^{2+} . Assim, o primeiro sistema pode adsorver até 8 moléculas de água, e o segundo, 4 moléculas, formando uma monocamada de H_2O cobrindo ambas as superfícies de Mn_3O_4 , como podemos observar na figura 4.1.7. As estruturas foram otimizadas seguindo o mesmo protocolo e a mesma geometria da adsorção de uma molécula de água, replicando-se H_2O sobre os demais sítios Mn^{3+} e Mn^{2+} . A tabela 4.1.2 apresenta os valores de energia de adsorção molecular da monocamada de água, e a tabela 4.1.3 traz os valores de energia de adsorção dissociativa.

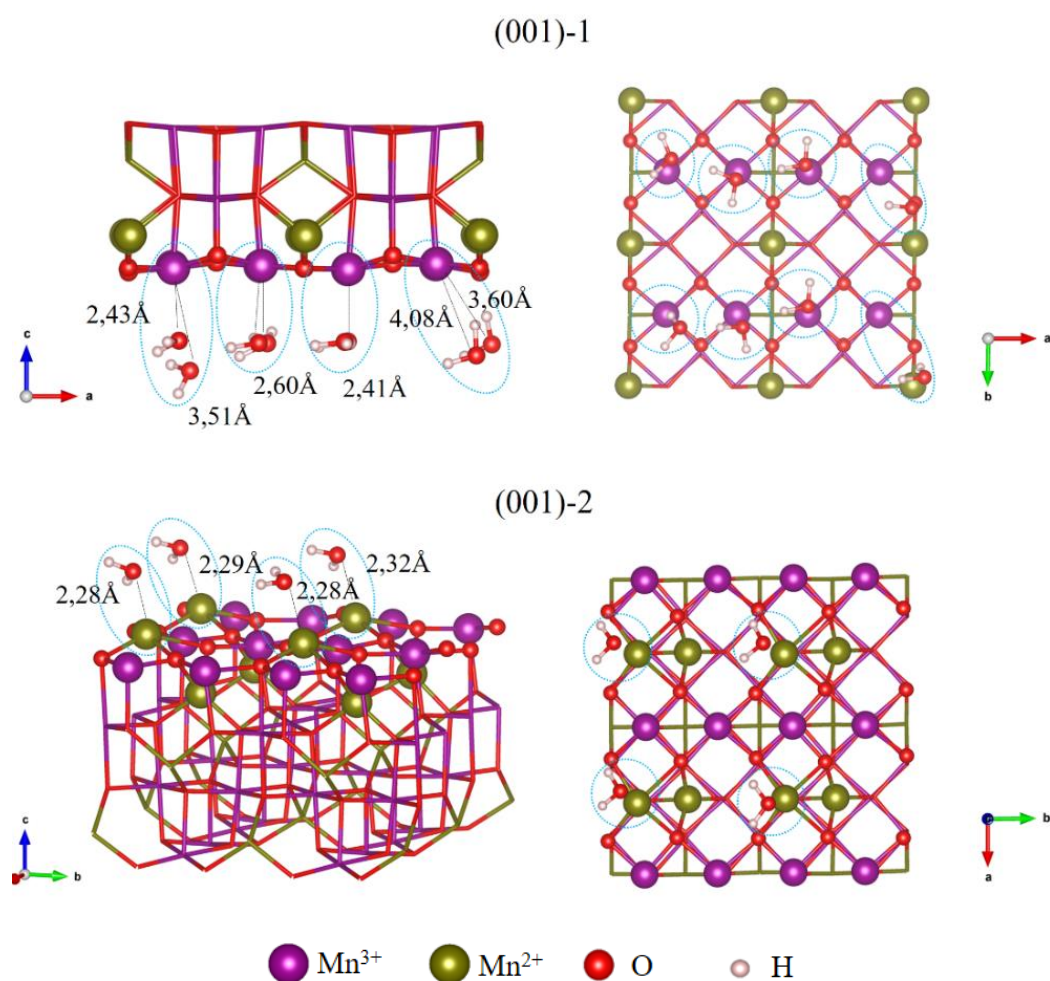


Figura 4.1.7 Superfície (001) de Mn_3O_4 com todos sítios metálicos adsorvidos molecularmente com H_2O . (a) monocamada de água em sítios Mn^{3+} da superfície (001)-1. (b) monocamada de água em sítios Mn^{2+} da superfície (001)-2.

A energia de adsorção por molécula de água no sistema (001)-1 conjugado molecularmente foi estimada em $-11,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, ou seja, $4,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ energeticamente mais estável que o sistema com uma molécula de H_2O adsorvida. Para a superfície (001)-2, a energia estimada foi de $-10,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, cerca de $5,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ maior que a adsorção de uma molécula de água. Os dados nos indicam algumas considerações importantes. Primeiro e mais claramente perceptível, a formação de monocamada de água na superfície (001) ocorre preferencialmente pelo mecanismo molecular, visto que os sistemas (001)-1 e (001)-2 conjugados dissociativamente apresentaram energias da ordem $-3,2$ e $-6,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Portanto, menos estáveis que o processo molecular.

Tabela 4.1.2: Energias de adsorção molecular de monocamada de água nos centros metálicos da superfície (001) de Mn_3O_4 .

SISTEMAS DE ADSORÇÃO MOLECULAR	ENERGIAS DE ADSORÇÃO ($\Delta E_{\text{ads}} / \text{kcal mol}^{-1}$)	
	Nº de moléculas de H_2O	
Mn^{3+} (001)-1... H_2O	1 H_2O	-7,0
	2 H_2O	-7,9
	3 H_2O	-10,9
	4 H_2O	-10,5
	8 H_2O	-11,0
Mn^{2+} (001)-2... H_2O	1 H_2O	-16,5
	2 H_2O	-14,5
	3 H_2O	-14,2
	4 H_2O	-10,9

Tabela 4.1.3: Energias de adsorção dissociativa de monocamada de água nos centros metálicos da superfície (001) de Mn_3O_4 .

SISTEMAS DE ADSORÇÃO DISSOCIATIVA	ENERGIAS DE ADSORÇÃO ($\Delta E_{\text{ads}} / \text{kcal mol}^{-1}$)	
	Nº de moléculas de H_2O	
Mn^{3+} (001)-1... H^+/OH^-	1 H_2O	-0,2
	8 H_2O	-3,2
Mn^{2+} (001)-2... H^+/OH^-	1 H_2O	-11,3
	4 H_2O	-6,2

Outro aspecto relevante a ser considerado é a não competitividade dos centros metálicos em ambas as superfícies, pois a diferença de energia observada entre os sistemas contendo uma molécula, e saturado formando a monocamada de água é da ordem de 4,0 kcal mol⁻¹ para a superfície (001)-1, e 5,6 kcal mol⁻¹ para a superfície (001)-2. Novamente este fato nos faz acreditar que há um equilíbrio termodinâmico entre os dois mecanismos de adsorção de água no Mn₃O₄, ainda que o processo molecular seja mais favorecido que o dissociativo.

4.2 ADSORÇÃO DE As(OH)₃ E AsO(OH)₃ NA SUPERFÍCIE (001) DE Mn₃O₄

Arsênio é um metaloide tóxico presente em ambientes aquáticos e terrestres, sua ocorrência se dá por processos geológicos naturais, tais como erupção vulcânica e outros intemperismos, e por ação antropogênica – mineração, práticas agrícolas e, outros processos industriais^[158, 186, 187]. Considerando as atividades de mineração, os sulfetos minerais (pirita e arsenopirita) comumente são encontrados na natureza associados a metais nobres como ouro, cobre e prata, e a extração destes metais geram enorme quantidade de rejeitos. No processo de extração de arsenopirita, por exemplo, grandes quantidades de mineral são manipuladas expondo-a à atmosfera e à umidade^[158]. Na presença de oxigênio e água, as piritas são oxidadas liberando ácido sulfúrico no final do processo e, assim, aumentando a mobilização de metais pesados para o meio ambiente e aquíferos. Esse fenômeno é chamado de drenagem ácida de rocha (DAR) e é um dos mais perigosos na indústria de mineração relacionada à extração de metais nobres, contaminando o solo e água com espécies inorgânicas de arsênio^[187, 188].

Arsênio inorgânico apresenta quatro estados de oxidação: 5+, 3+, 0 e 3-. No solo e na água está presente, principalmente, nas formas As(III) e As(V). Em ambientes com pouco oxigênio tais como águas subterrâneas, o ácido arsenioso (As(OH)₃), estado de oxidação 3+, é a forma mais presente, enquanto que em ambientes aquosos oxidados, o ácido arsênico (AsO(OH)₃), estado 5+, é a forma mais estável^[27, 189]. Essas duas espécies aquosas podem ser adsorvidas em substratos orgânicos ou inorgânicos presentes no solo, como também podem precipitar em uma variedade de formas. No diagrama de especiação química de arsenito^[190] e arsenato^[191] apresentada na figura 4.2.1, podemos observar as moléculas inorgânicas presentes em função do pH do meio. Os valores de pK_a de As³⁺ ($pK_{a1} = 9,22$ e $pK_{a2} = 12,13$) e As⁵⁺ ($pK_{a1} = 2,20$; $pK_{a2} = 6,97$ e $pK_{a3} = 13,4$) predizem que as espécies predominantes em valores de pH

ambientais típicos, na faixa de 4 a 8, são $\text{As}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ para o arsenito, $\text{H}_2\text{AsO}_{4(\text{aq})}^-$ e $\text{HAsO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ para o arsenato. A mobilidade e toxicidade de arsênio inorgânico também depende de sua especiação química. Espécies de As(V) são menos solúveis e menos tóxicas quando comparadas à sua forma reduzida As(III).

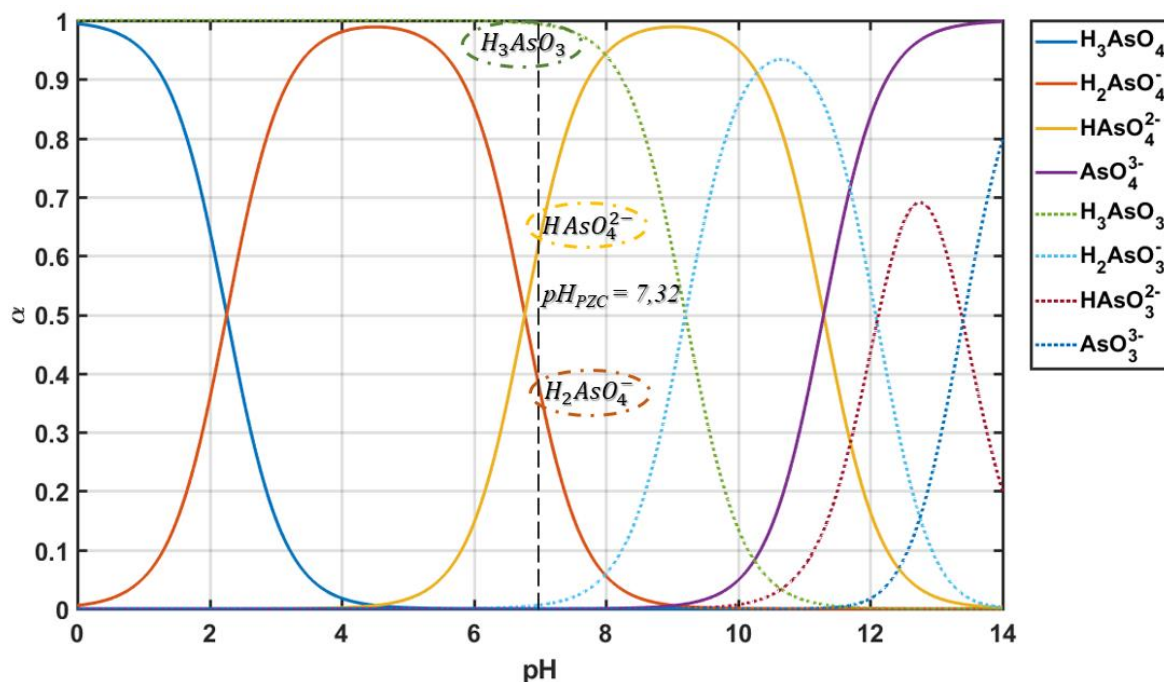


Figura 4.2.1 Especiação química de arsenato^[190] e arsenito^[191].

A mobilidade de arsênio nos diferentes ambientes é dependente de suas interações com os óxidos metálicos. Há uma diversidade de estudos de complexação de espécies inorgânicas de arsênio em diferentes superfícies de sólidos. Entre as espécies de arsênio, arsenato liga-se mais fortemente com óxidos de Al, Fe e Mn comparados às espécies de As(III) ^[190, 192-196].

Arsênio pode ser adsorvido em superfícies minerais de carga variável por dois mecanismos de complexação: esfera interna e/ou esfera externa. Complexos de esfera interna se formam através de reação de troca de ligante com um grupo funcional de superfície. Como resultado, não há presença de moléculas de água entre grupos funcionais da superfície e os íons adsorvidos. Complexos de esfera externa formam-se principalmente por interações eletrostáticas e podem conter mais de uma molécula de água entre o adsorvato e o adsorvente^[186].

Arai *et al.*^[186] investigaram a formação de complexos de adsorção de As^{3+} e As^{5+} na interface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{água}$ em função de pH , força iônica, mobilidade eletroforética, e espectroscopia de absorção de raios X. Os resultados indicaram que a adsorção de As(III) sistema é mais favorável com o aumento de pH , chegando ao limite de 4,5; acima desta faixa de pH o sistema torna-se menos favorável à adsorção. No caso de As(V) , a adsorção se mostrou menos favorável com o aumento de pH na faixa de 3,5 a 10. Os dados de EXAFS indicaram que ambos As^{3+} e As^{5+} formaram complexos de esfera interna com configuração bidentada-binuclear (bb), evidenciado através da distância entre os centros As(III)...Al de 3,22Å e As(V)...Al de aproximadamente 3,11Å.

Ladeira *et al.*,^[197] através de estudos combinando cálculos *DFT* e *EXAFS* de complexos de adsorção de As(V) em gibsite, mostraram que esses sistemas podem assumir 4 configurações de complexação: monodentada mononuclear (mm), monodentada binuclear (mb), bidentada mononuclear (bm) e bidentada binuclear (bb), sendo essa última a estrutura mais estável, formando um complexo de esfera interna com distância de ligação $\text{As}^{5+}...\text{Al}$ da ordem de 3,19Å. Em outro estudo de adsorção de As(III) com a gibsite^[192], o mesmo grupo de pesquisadores mostraram que, diferentemente do caso As(V) , As^{3+} não adsorve por mecanismo ácido/base, mas por um mecanismo não-dissociativo, o qual as ligações O...H , presentes em As(OH)_3 , não são rompidas. Este mecanismo, também concilia a elevada remobilização de As(III) com a aparente formação inconsistente de complexos de adsorção de esfera interna.

Sherman e Randall^[198] publicaram um estudo *ab initio* da complexação superficial de As(V) em oxohidróxido de Fe(III) , no qual mostraram que os complexos bidentados formados por AsO_4^{3-} , bem como seus ácidos conjugados adsorvem fortemente o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\gamma\text{-FeOOH}$. Estes complexos bidentados apresentaram energia de adsorção da ordem $-37 \text{ kcal mol}^{-1}$, isto é, cerca de 13 kcal mol^{-1} mais favorável que a adsorção do complexo monodentado. A distância de ligação $\text{As}^{5+}...\text{Fe}^{3+}$ estimada em 3,26Å concorda com os dados experimentais de *EXAFS*.

Cálculos *DFT* também foram utilizados na investigação de complexos de adsorção de As(III) e As(V) na superfície de óxidos de Mn, especificamente as energias de reação nos sítios Mn(III) e Mn(IV) para compreender a oxidação de arsenito pela birnessita, MnO_2 lamelar^[194]. Os resultados mostraram que a adsorção de As^{5+} foi termodinamicamente mais favorável que o As^{3+} , em ambos os sítios de adsorção Mn(III) e Mn(IV) , sob condições ácidas simuladas. Portanto, Zhu *et al.*^[194] propuseram que a adsorção de As(V) inibe a oxidação de As(III)

bloqueando os sítios de adsorção. Sob condições simuladas de pH , os sítios de Mn(IV) exibiram afinidade mais forte do que os sítios de Mn(III), tanto para As(III) como para As(V). No geral, a hipótese defendida é de que os sítios de Mn(III) são menos reativos em termos de oxidação de As(III), devido à sua menor afinidade pela adsorção de As(III), maior potencial para serem bloqueados por complexos As(V) e menores taxas de transferência de elétrons com As(III) adsorvido.

Óxidos metálicos desempenham função relevante em muitos campos tecnológicos. A química interfacial é de importância experimental e teórica. Conforme destaca Hiemstra *et al.*^[199], a afinidade por prótons e hidroxilas entre grupos presentes na superfície de sólidos tem sido interesse de investigações, pois as propriedades ácida e básica da superfície estão diretamente relacionadas a muitos processos catalíticos. O ponto de carga zero (PCZ) é uma característica fundamental de sólidos em água, o qual é usado amplamente na interpretação de processos de adsorção e taxas de dissolução. Vários esforços foram feitos para relacionar esta propriedade química com as características genéricas dos óxidos metálicos, fazendo um tratamento da interface como sendo quimicamente homogêneo^[199, 200].

Na prática, as superfícies de óxidos metálicos são consideradas, em geral, heterogêneas, isto é, vários tipos de grupos químicos estão presentes na interface, e o PCZ é apenas o resultado de uma ação combinada desses vários grupos superficiais.

Babaeiveli *et al.*^[196] investigaram a influência de condições cinéticas, equilíbrio químico, e força iônica na adsorção e remoção de As(V) utilizando Mn₃O₄ cristalino. Neste estudo, foi determinado o pH considerado ótimo para o processo de adsorção. Na faixa de pH de 2,0 a 8,0 hausmanita atua como um adsorvente que removeu cerca de 90 % de As(V) presente na solução de referência. O processo de adsorção foi mais efetivo em baixos valores de pH , enquanto que acima de pH 9,0 o processo tornou-se ineficiente. O efeito do pH na adsorção foi interpretado com base nas cargas superficiais do adsorvente, avaliadas através do PCZ (7,32). O significado físico deste parâmetro é a seguinte: na faixa de pH acima do PCZ, a superfície está carregada negativamente, na outra mão, valores de pH abaixo do PCZ a superfície está positivamente carregada. A adsorção de H⁺ ou OH⁻ em sítios neutros resultou em rede superficial de Mn₃O₄ carregada na interface sólido/solução. O estudo concluiu que em $pH =$ PCZ, cátions e ânions podem adsorver na superfície do sólido através da formação de complexos de esfera externa por forças de *Van der Waals*.

Baseado na exposição de propriedades das espécies de arsênio em meio aquoso, e do sólido Mn_3O_4 , simulamos o processo de adsorção de $As(OH)_3$, $AsO(OH)_3$ e seus ácidos conjugados, na superfície (001) da hausmanita. A seguir, apresentaremos os resultados alcançados nesta tese.

4.2.1 Aspectos Computacionais

Seguimos rigorosamente o mesmo protocolo de cálculos utilizados na estimativa de energia de adsorção de moléculas de água para determinar as energias de adsorção das espécies arsenito ($As(OH)_3$) e arsenato ($AsO(OH)_3$).

Todas as energias de adsorção foram calculadas usando a equação (4.3), onde E_{ads} é a energia de adsorção, n é o número de espécies de As na superfície, $E_{superfície+As}$ é a energia total do sistema conjugado formado pela superfície (001) de Mn_3O_4 relaxada e a molécula de arsenito ou arsenato adsorvida, $E_{superfície}$ é a energia da superfície relaxada e E_{As} é a energia total da molécula de arsenito ou arsenato isolada em uma caixa com dimensões idênticas àquela usada para o *slab*.

$$E_{ads} = \frac{1}{n} (E_{superfície+As} - E_{superfície} - nE_{As}) \quad (4.3)$$

Testamos a adsorção de espécies de arsenito e arsenato através de três modelos de coordenação: monodentado-mononuclear (mm), onde a aproximação da molécula de arsenito ou arsenato e a superfície (001) de Mn_3O_4 foi feita estabelecendo uma ligação entre um oxigênio do grupo AsOH e um sítio metálico de Mn; bidentado-mononuclear (bm), ligação entre dois oxigênios do AsOH e um sítio de Mn; e bidentado-binuclear (bb), ligação entre dois oxigênios e dois sítios de Mn. As figuras 4.2.2 e 4.2.3 ilustram o esquema de adsorção das espécies de arsênio. Na superfície (001)-1 a adsorção foi feita nos cátions Mn^{3+} , enquanto que na (001)-2 a coordenação se deu no sítio Mn^{2+} . Além da estimativa de energias de adsorção das espécies de arsênio, avaliamos a estabilidade dos sistemas Mn_3O_4/As através de pós-processamento para determinar as cargas de Bader antes e depois da adsorção, bem como a diferença de densidade eletrônica ($\Delta\rho^{haus+As}$) das interfaces hausmanita/As, conforme equação (4.4).

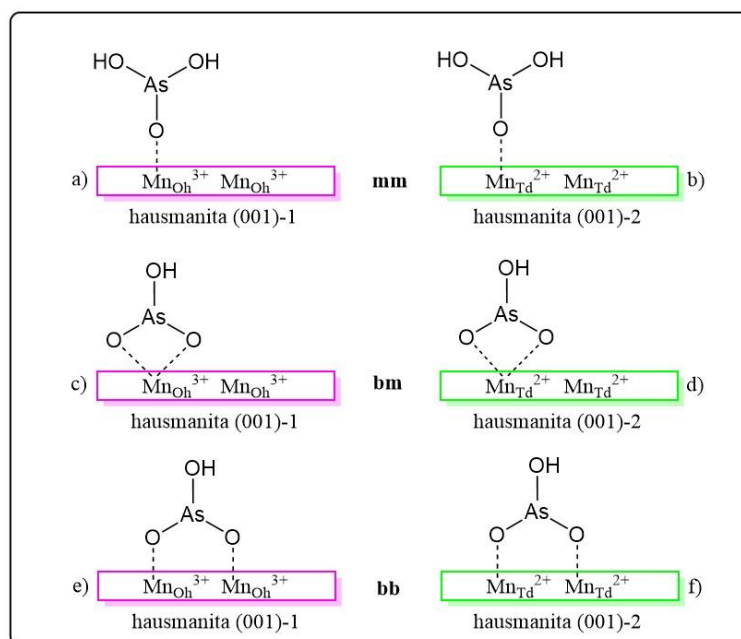


Figura 4.2.2 Modelos de adsorção de $\text{As}(\text{OH})_3$ na superfície (001) de Mn_3O_4 . a) e b) complexação monodentada-mononuclear (mm). c) e d) complexação bidentada-mononuclear (bm). e) e f) complexação bidentada-binuclear (bb).

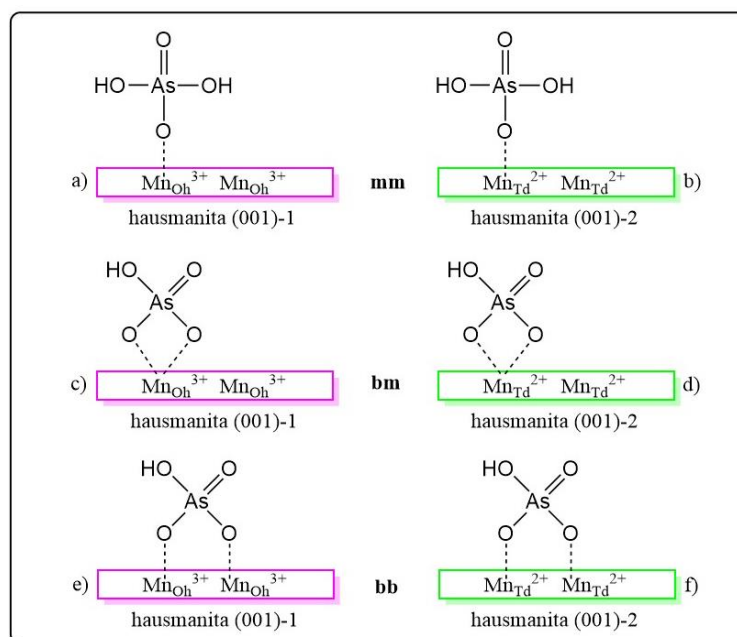


Figura 4.2.3 Modelos de adsorção de $\text{AsO}(\text{OH})_3$ na superfície (001) de Mn_3O_4 . a) e b) complexação monodentada-mononuclear (mm). c) e d) complexação bidentada-mononuclear (bm). e) e f) complexação bidentada-binuclear (bb).

Na equação (4.4), cada densidade eletrônica (ρ) dos componentes do sistema adsorvente/adsorvato é calculada usando-se os mesmos parâmetros de rede do *slab* (001), isto é, a mesma caixa contendo Mn_3O_4 e As. Ao final tem-se um diagrama qualitativo da migração de carga eletrônica entre as espécies químicas presentes no sistema conjugado óxido/As.

$$\Delta\rho^{\text{haus+As}} = \rho^{\text{haus+As}} - \rho^{\text{haus}} - \rho^{\text{As}} \quad (4.4)$$

4.2.2 Estabilidade dos sistemas de adsorção Mn_3O_4 (001)...As(OH)₃/AsO(OH)₃

Considerando o diagrama de especiação química do arsênio apresentado na seção 4.2, estimamos as energias de adsorção nas superfícies (001)-1 e (001)-2 para todas as espécies inorgânicas possíveis de arsenito e arsenato. Além disso, acrescentamos uma molécula de água dissociada na superfície do óxido para avaliar a estabilidade do sistema, e entender a importância da água no processo de oxidação de As^{3+} em As^{5+} . A tabela 4.2.1 apresenta os valores de energia calculados para as espécies adsorvidas. Vale ressaltar que a adsorção foi simulada seguindo os três modelos destacados nos aspectos computacionais: (mm), (bm) e (bb).

A tabela está organizada da seguinte maneira: a superfície (001)-1 tem o cátion Mn^{3+} como centro de adsorção de arsenito e arsenato, enquanto que a superfície (001)-2 tem o sítio de adsorção Mn^{2+} . Para as espécies de arsenito, simulamos a adsorção das moléculas As(OH)_3 , As(OH)_3 na presença de H^+/OH^- (água dissociada na superfície), $\text{H}^+/\text{H}_2\text{AsO}_3^-$, ou seja, consideramos a primeira desprotonação de As(OH)_3 , $\text{H}^+/\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ na presença de H^+/OH^- , e a segunda desprotonação de As(OH)_3 , $\text{H}^+/\text{HAsO}_3^{2-}$ com e sem H^+/OH^- . Seguimos o mesmo esquema de organização para as espécies de arsenato, AsO(OH)_3 .

Os espaços em branco na tabela são decorrentes do fato de não ter otimizado o sistema Mn_3O_4 ...As seguindo o modelo inicialmente proposto, ou seja, propusemos a geometria de partida do sistema, e o resultado da otimização apresentou uma configuração diferente da inicial. É o caso dos modelos complexos bidentados-mononucleares (bm), os quais apresentaram convergência de somente 3 sistemas: um contendo arsenito, e dois arsenato - (001)-1...2 $\text{H}^+/\text{HAsO}_3^{2-}$; (001)-1...2 $\text{H}^+/\text{HAsO}_4^{2-}$; (001)-2...2 $\text{H}^+/\text{HAsO}_4^{2-}$. Destacamos que estes 3 complexos foram os menos estáveis, conforme podemos observar pelas energias estimadas.

Tabela 4.2.1: Energias de adsorção de moléculas de arsenito e arsenato na superfície (001) de Mn_3O_4 .

Nº	SISTEMAS DE ADSORÇÃO		ENERGIAS DE ADSORÇÃO ($\Delta E_{ads}/ \text{kcal mol}^{-1}$)		
			monodentado/ mononuclear	bidentado/ mononuclear	bidentado/ binuclear
			(mm)	(bm)	(bb)
1		(001)-1...As(OH) ₃	-13,3	-	-13,3
2		(001)-1...As(OH) ₃ /H ₂ O	-28,6	-	-
3	Mn ³⁺ ...arsenito	(001)-1...H ⁺ /H ₂ AsO ₃ ⁻	-20,5	-	-
4		(001)-1...H ⁺ /H ₂ AsO ₃ ⁻ /H ₂ O	-22,8	-	-
5		(001)-1...2H ⁺ /HAsO ₃ ²⁻	14,0	-3,2	-21,1
6		(001)-1...AsO(OH) ₃	-	-	-36,6
7		(001)-1...AsO(OH) ₃ /H ₂ O	-	-	-31,6
8	Mn ³⁺ ...arsenato	(001)-1...H ⁺ /H ₂ AsO ₄ ⁻	-18,5	-	-27,8
9		(001)-1...2H ⁺ /HAsO ₄ ²⁻	-18,5	-3,6	-15,7
10		(001)-2...As(OH) ₃	-15,5	-	-
11		(001)-2...As(OH) ₃ /H ₂ O	-34,2	-	-
12	Mn ²⁺ ...arsenito	(001)-2...H ⁺ /H ₂ AsO ₃ ⁻	-26,6	-	-29,5
13		(001)-2...H ⁺ /H ₂ AsO ₃ ⁻ /H ₂ O	-38,8	-	-
14		(001)-2...2H ⁺ /HAsO ₃ ²⁻	-20,6	-	-27,0
15		(001)-2...AsO(OH) ₃	-	-	-
16		(001)-2...AsO(OH) ₃ /H ₂ O	-	-	-
17	Mn ²⁺ ...arsenato	(001)-2...H ⁺ /H ₂ AsO ₄ ⁻	-29,6	-	-40,6
18		(001)-2...2H ⁺ /HAsO ₄ ²⁻	-	-12,3	-29,0

Podemos observar, de modo geral, uma tendência de adsorção mais estável nas espécies coordenadas no sítio Mn²⁺ que no cátion Mn³⁺, tanto nas espécies de arsenito quanto as moléculas de arsenato, o que pode ser explicado pelos efeitos eletrônicos e geométricos que foram apresentados na adsorção das moléculas de água^[201]. Analisando os 3 processos de complexação testados, também verificamos genericamente um maior número de modelos (bb), embora tenhamos uma quantidade substancial de modelos (mm) também favoráveis. Em termos qualitativos, os sistemas de adsorção bidentados-binucleares apresentaram energias mais favoráveis à adsorção em comparação aos demais sistemas.

Fazendo uma análise mais detalhada, dos sistemas contendo arsenito adsorvidos no Mn³⁺, o complexo (001)-1...As(OH)₃/H₂O foi termodinamicamente mais estável em relação aos demais adsorvatos deste grupo Mn³⁺...arsenito, apresentando energia de -28,6 kcal mol⁻¹. No grupo Mn²⁺...arsenito verifica-se a mesma relação de estabilidade, com energia de -34,2 kcal

mol⁻¹ para o sistema (001)-2...As(OH)₃/H₂O. Neste grupo, tem-se um complexo adsorvido com energia mais estável que este, com valor de -38,8 kcal mol⁻¹ para o sistema desprotonado (001)-2...H⁺/H₂AsO₃⁻/H₂O.

Estudando os grupos Mn...arsenato, verificamos diferenças importantes em relação aos grupos contendo arsenito. Primeiro, o sistema adsorve preferencialmente por mecanismo bidentado-binuclear (bb). A estabilidade termodinâmica do complexo (001)-1...AsO(OH)₃ é maior que a do sistema contendo água dissociada. No grupo Mn²⁺...arsenato, o complexo molecular com AsO(OH)₃ não otimizou a geometria com essa configuração proposta, reduzindo-se à espécie H₂AsO₃⁻. O complexo desprotonado (001)-2...H⁺/H₂AsO₄⁻ foi o sistema mais estável da série de adsorção que formulamos nesta tese, apresentando energia de -40,6 kcal mol⁻¹.

Os resultados sugerem que a água desempenha uma função importante na estabilidade dos sistemas de adsorção na superfície de Mn₃O₄. Tomando as espécies inorgânicas mais favoráveis à adsorção na superfície da hausmanita, tabulamos as distâncias de ligação entre as moléculas As(OH)₃ e H₂AsO₄⁻ adsorvidas na superfície (001), tabela 4.2.2. Os dados indicam que as moléculas de As(OH)₃ assumem a geometria monodentada-mononuclear (mm), enquanto que H₂AsO₄⁻ é bidentado-binuclear (bb).

Tabela 4.2.2: Comprimentos de ligação dos complexos de adsorção de As³⁺ e As⁵⁺ nas superfícies (001) de Mn₃O₄.

Nº	ESPECIE ADSORVIDA	TIPO DE LIGAÇÃO	DISTÂNCIA INTERATÔMICA* (Å)	GEOMETRIA DE ADSORÇÃO
Mn₃O₄ (001)-1				
2	As(OH) ₃ /H ⁺ /OH ⁻	O _{As} ...Mn ³⁺	2,34	mm
		As ³⁺ ...Mn ³⁺	2,81	
8	H ₂ AsO ₄ ⁻ /H ⁺	O _{As} ...Mn ³⁺	2,09	bb
		As ⁵⁺ ...Mn ³⁺	3,27	
Mn₃O₄ (001)-2				
11	As(OH) ₃ /H ⁺ /OH ⁻	O _{As} ...Mn ²⁺	2,11	mm
		As ³⁺ ...Mn ²⁺	3,64	
17	H ₂ AsO ₄ ⁻ /H ⁺	O _{As} ...Mn ²⁺	2,01	bb
		As ⁵⁺ ...Mn ²⁺	3,43	

*Valores médios das distâncias interatômicas.

4.2.3 Análise Topológica de Cargas de Bader

Para analisar com mais detalhes, fizemos o cálculo das cargas topológicas das duas superfícies (001) de Mn_3O_4 sem e com a presença de adsorvatos e combinamos esses dados com a diferença de densidade eletrônica ($\Delta\rho$) dos complexos adsorvidos. Os resultados são apresentados a seguir, nas figuras 4.2.4 a 4.2.9. As cargas de Bader foram estimadas para os sítios Mn^{2+} , Mn^{3+} , oxigênio da superfície e da camada atômica subjacente à superfície exposta. É necessário esclarecer que embora estejamos utilizando a terminologia Mn(II) e Mn(III) para diferenciá-los na superfície, esses estados de oxidação não correspondem exatamente aos valores de cargas de Bader calculados. A partir deste momento, nos reportaremos as essas espécies pelo ambiente químico aos quais estão coordenados ao sistema, isto é, Mn^{2+} corresponde a Mn_{Td} , e Mn^{3+} equivale a Mn_{Oh} .

Na figura 4.2.4 as cargas topológicas da superfície (001)-1 de Mn_{Oh} é da ordem de 1,61(2) *e*, para o oxigênio, varia de -1,05 *e* (oxigênio ligado a Mn_{Oh}) a -1,13 *e* (oxigênio ligados a Mn_{Td} e Mn_{Oh}). Na camada subjacente a superfície (001)-1, temos 1,71(4) *e* para Mn_{Oh} , 1,52 *e* para Mn_{Td} , e -1,13(5) *e* para o oxigênio. Os volumes de bacias atômicas dessas espécies atômicas presentes na superfície estão descritas nas tabelas 9B a 14B do apêndice desta tese. Para os cátions verifica-se claramente que há uma relação entre a carga topológica e o volume da bacia, sendo mais volumosa para a espécie de maior carga. Assim, Mn_{Td} apresenta volume (medido em Bohr^3) na faixa de 86, enquanto que Mn_{Oh} apresenta volume variando entre 190 e 230 Bohr^3 . Para o oxigênio da superfície observa-se uma relação inversa, ou seja, para cargas mais negativas, maiores volumes de bacia atômica (260 a 395). Na camada mais interna, os volumes de bacia atômica dos cátions e do oxigênio apresentam valores menores que os volumes da superfície, sendo de 80 para o Mn_{Td} , 55 para Mn_{Oh} , e de 80 a 100 Bohr^3 para o oxigênio.

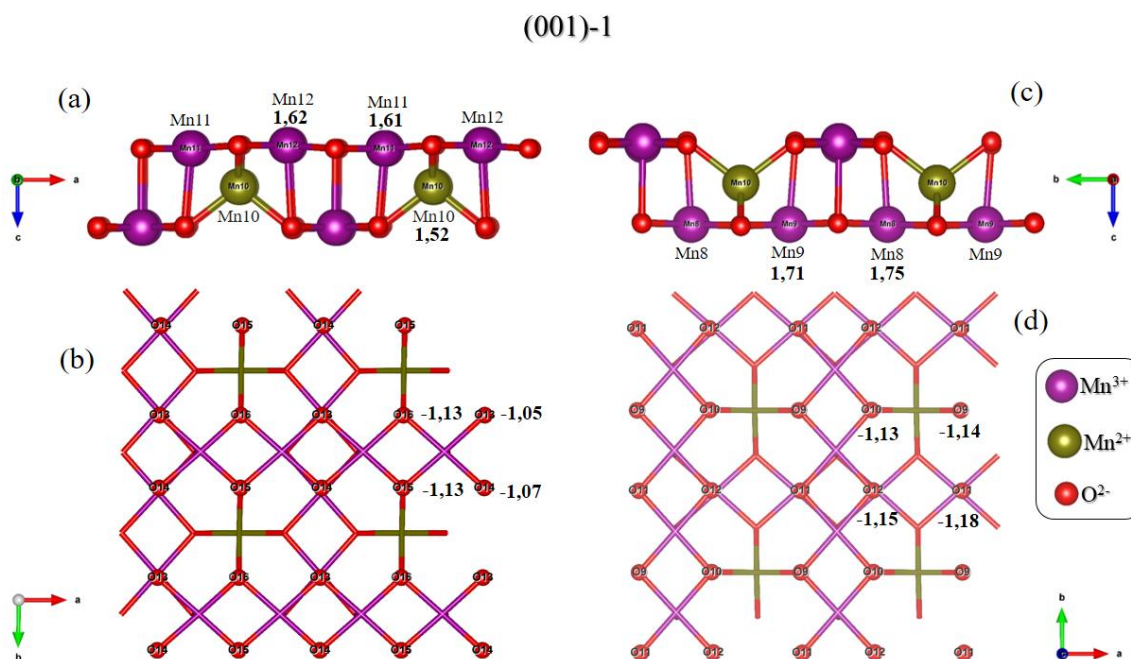


Figura 4.2.4 Cargas de Bader dos átomos na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 . a) e c) cargas topológicas de $\text{Mn}_{\text{Oh}}^{3+}$ e $\text{Mn}_{\text{Td}}^{2+}$. b) e d) cargas topológicas de oxigênio ligado aos sítios metálicos.

A figura 4.2.5 apresenta as cargas da superfície (001)-2, sendo Mn_{Td} o cátion mais exposto com carga de 1,36 e , Mn_{Oh} tem carga igual a 1,58(1) e . Na camada subjacente tem-se 1,59(3) e para Mn_{Oh} , 1,43 e para o Mn_{Td} . Os átomos de oxigênio tanto da superfície como da camada subjacente apresentaram valores da ordem de -1,20(2) e . Analisando as bacias atômicas dessa superfície, evidencia-se uma importante diferença nos volumes, sendo os cátions mais expostos de Mn_{Td} os que apresentam os maiores valores, variando na faixa de 310 a 625 Bohr^3 . Esse dado explica também a maior estabilidade dos sistemas de adsorção neste sítio catiônico, causando impedimento estérico nos demais centros metálicos Mn_{Oh} , os quais apresentam volumes da ordem de 115 a 170 Bohr^3 . No caso dos átomos de oxigênio da superfície apresentaram volumes na faixa de 147 a 380, enquanto que os átomos da camada subjacente apresentaram volumes da ordem de 80 Bohr^3 .

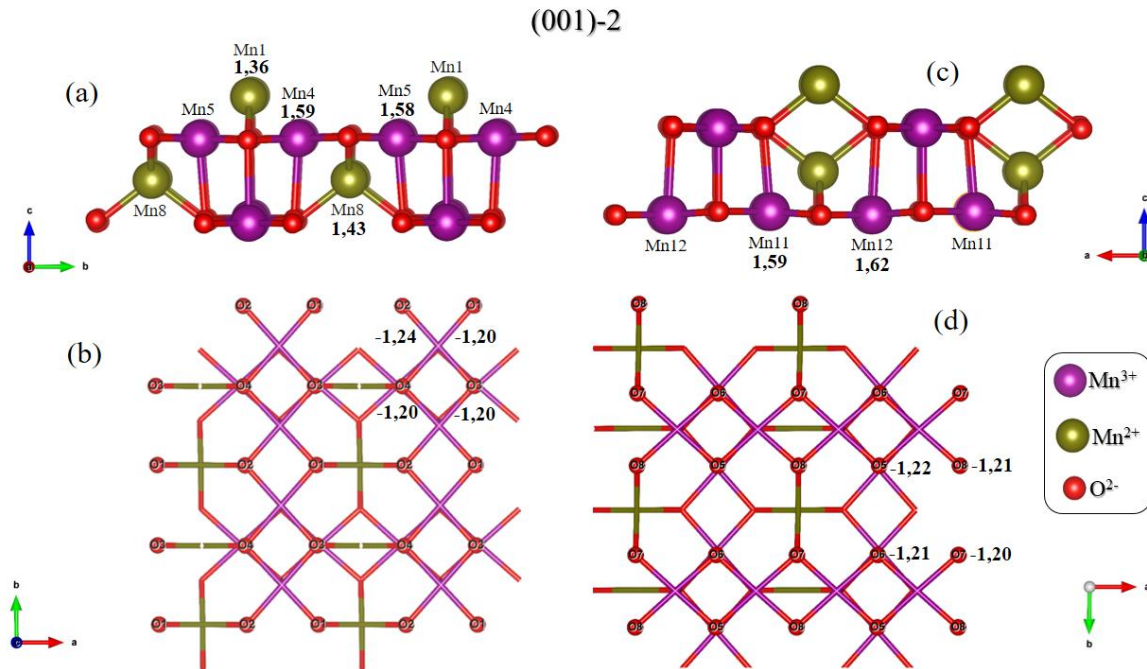


Figura 4.2.5 Cargas de Bader dos átomos na superfície (001)-2 de Mn₃O₄. a) e c) cargas topológicas de Mn_{Oh}³⁺ e Mn_{Td}²⁺. b) e d) cargas topológicas de oxigênio ligado aos sítios metálicos.

A figura 4.2.6 apresenta as cargas topológicas e a diferença de densidade eletrônica entre a superfície (001)-1 da hausmanita e o As(OH)₃ na presença de água dissociada na superfície. Verificamos a forte influência que a água exerce no sistema de adsorção, favorecendo a forte interação com superfície, através da reconfiguração das cargas e da densidade eletrônica do sistema. Destacamos que o oxigênio também contribui neste processo de adsorção.

Vejamos as cargas topológicas dessas espécies para compreender melhor essa análise. O Mn_{Oh} que interagiu com o As(OH)₃ através da ligação O_{As}...Mn_{Oh}, teve sua carga alterada de 1,61 para 1,67 *e*, indicando que esse sítio transferiu carga eletrônica para o oxigênio. Além disso, as vizinhanças também tiveram alterações das cargas, principalmente em torno da molécula de água dissociada, com OH⁻ ligado ao Mn_{Oh} próximo ao As(OH)₃ adsorvido, reduzindo a densidade deste cátion de 1,62 para 1,53 *e*. Destaca-se também as fortes interações de hidrogênio entre a molécula de As(OH)₃ e a superfície de hausmanita, que contribuem para estabilidade do complexo de adsorção.

Na camada subjacente, o cátion Mn_{Td} manteve sua carga em torno de 1,5 e . Os sítios Mn_{Oh} também tiveram suas carga alteradas de 1,7 para 1,6 e . Os átomos de oxigênio da superfície e da camada subjacente tiveram aumento de suas cargas.

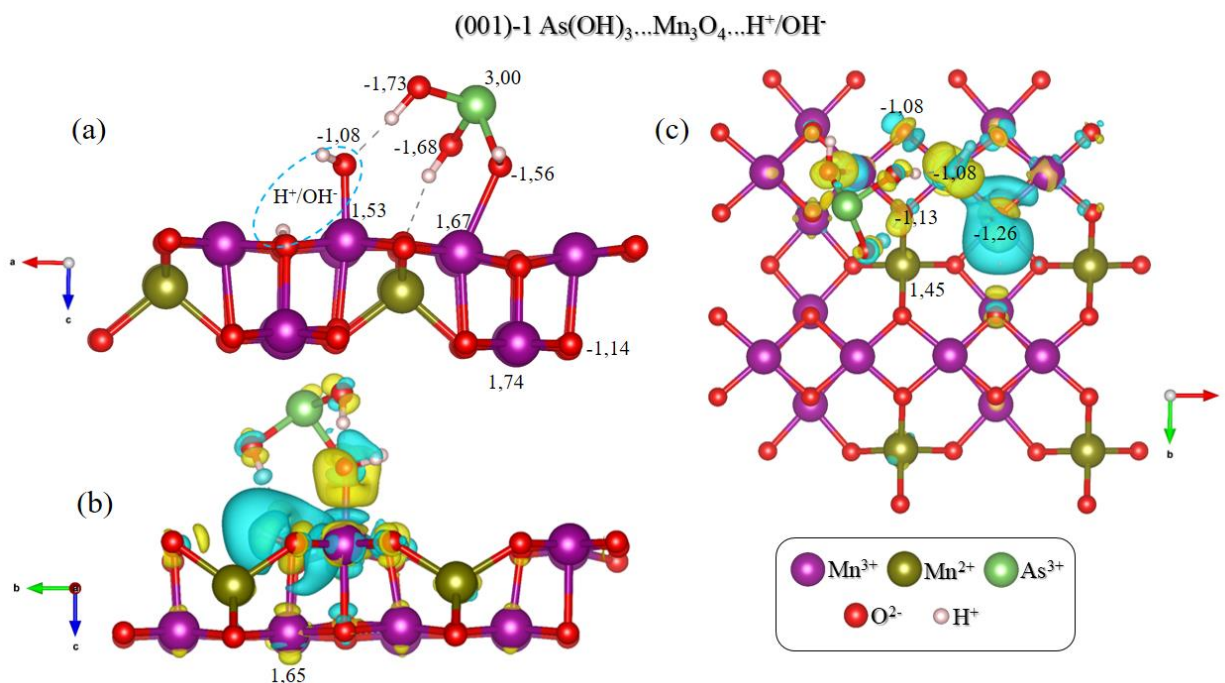


Figura 4.2.6 Cargas de Bader e diferença de densidade eletrônica das espécies $As(OH)_3/H^+/OH^-$ adsorvidas na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 . a) cargas topológicas de As^{3+} , Mn_{Oh}^{3+} , Mn_{Td}^{2+} e O^{2-} . b) vista lateral e c) vista superior da diferença de densidade eletrônica do sistema $As(OH)_3/H^+/OH^- \dots Mn_3O_4$. Em azul, aumento de densidade eletrônica; em amarelo, diminuição de densidade eletrônica.

Estudamos o mesmo sistema de adsorção de arsenito e água dissociada, considerando agora a superfície (001)-2 da hausmanita, representado na figura 4.2.7. Nesse sistema, o $As(OH)_3$ está adsorvido no sítio catiônico Mn_{Td} , a água está dissociada sob o outro centro Mn_{Td} e o oxigênio da superfície. Verifica-se, novamente, a contribuição das interações de hidrogênio na estabilidade química do sistema adsorvente/adsorvato entre o grupo OH^- , oriundo da dissociação da água, e $As(OH)_3$. A carga estimada para essa hidroxila é da ordem de -1,30 e , ou seja, esse grupo recebeu mais densidade eletrônica comparado ao centro Mn_{Oh} . Em relação aos cátions Mn_{Td} , observa-se um aumento de carga, principalmente para o centro metálico

ligado ao arsenito (1,46 e). Os cátions Mn_{OH} tiveram suas cargas alteradas, apresentando valores da ordem de 1,43 e . No caso dos sítios de oxigênio da superfície, mantiveram as cargas inalteradas.

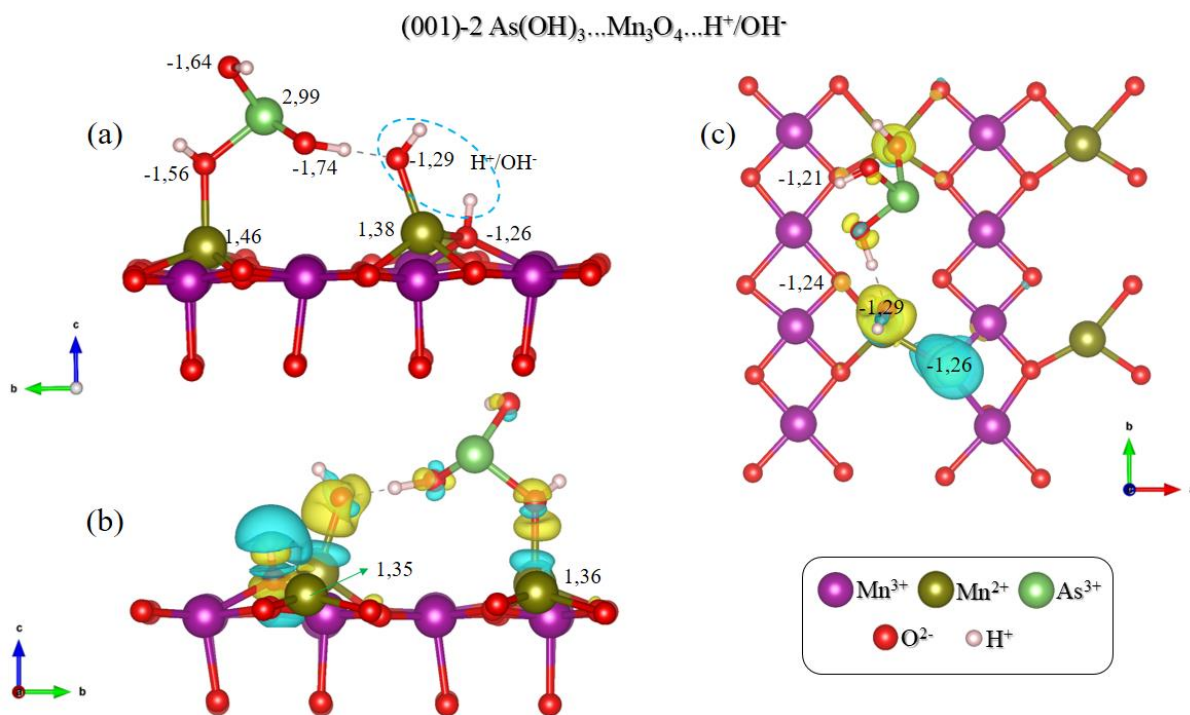


Figura 4.2.7 Cargas de Bader e diferença de densidade eletrônica das espécies $As(OH)_3/H^+/OH^-$ adsorvidas na superfície (001)-2 de Mn_3O_4 . a) cargas topológicas de As^{3+} , Mn_{OH}^{3+} , Mn_{Td}^{2+} e O^{2-} . b) vista lateral e c) vista superior da diferença de densidade eletrônica do sistema $As(OH)_3/H^+/OH^-...Mn_3O_4$. Em azul, aumento de densidade eletrônica; em amarelo, diminuição de densidade eletrônica.

A figura 4.2.8 representa o sistema de adsorção composto pela superfície (001)-1 da hausmanita, a molécula $H_2AsO_4^-$ e H^+ . Verificamos uma tendência química semelhante ao complexo de adsorção (001)-1 $As(OH)_3...Mn_3O_4...H^+/OH^-$ (figura 4.2.6), como aumento de carga topológica nos centros Mn_{OH} . Ressaltamos que nesta superfície os sítios de oxigênio contribuem na estabilidade da adsorção, evidenciado através da alteração das cargas e de suas vizinhanças. O grupo hidroxila formado sob a superfície através da desprotonação de $AsO(OH)_3$ apresenta um ganho de densidade eletrônica, mudando de 1,05 para 1,29 e . Esse

ganho de densidade influencia inclusive a camada subjacente à superfície, como se observa nos cátions Mn_{Oh} , que também altera sua carga de 1,75 para 1,65 e . No Mn_{Td} as cargas mantiveram-se inalteradas, em torno de 1,5 e .

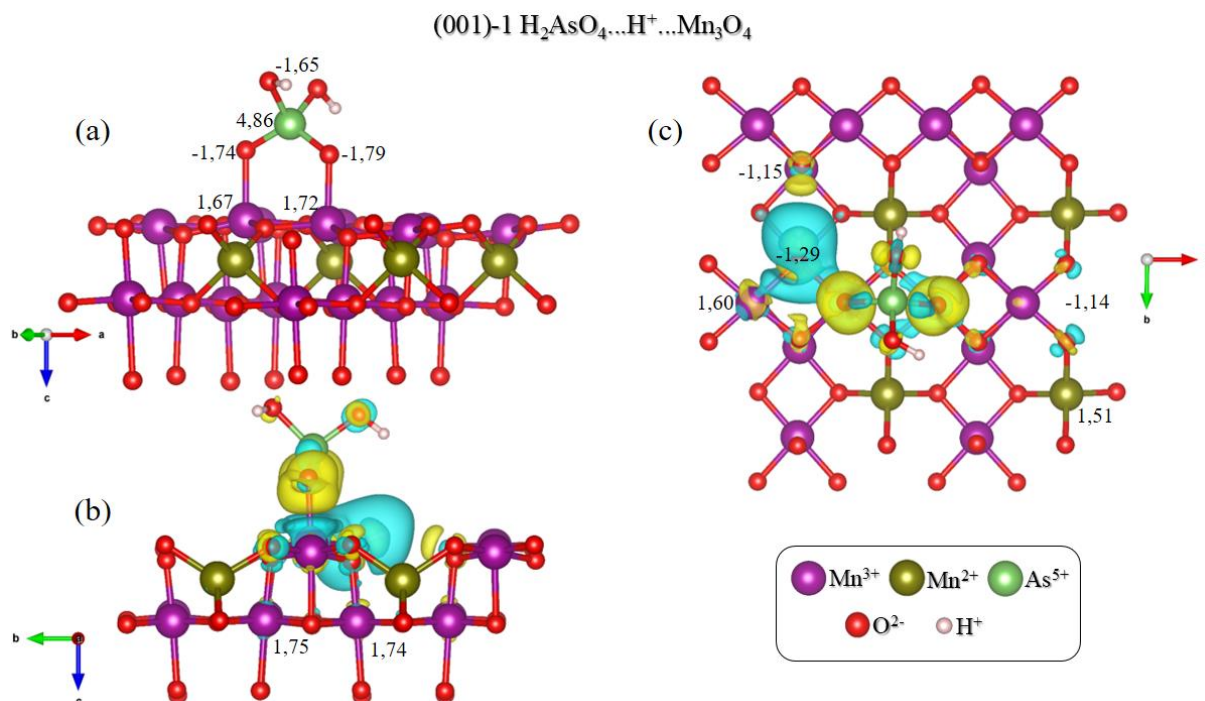


Figura 4.2.8 Cargas de Bader e diferença de densidade eletrônica das espécies $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{H}^+$ adsorvidas na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 . a) cargas topológicas de As^{5+} , $\text{Mn}_{\text{Oh}}^{3+}$, $\text{Mn}_{\text{Td}}^{2+}$ e O^{2-} . b) vista lateral e c) vista superior da diferença de densidade eletrônica do sistema $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{H}^+ \dots \text{Mn}_3\text{O}_4$. Em azul, aumento de densidade eletrônica; em amarelo, diminuição de densidade eletrônica.

O sistema (001)-2 $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Mn}_3\text{O}_4$ está representado na figura 4.2.9. Evidencia-se que os centros Mn_{Td} perderam densidade para os grupos O^{2-} (oxo) do arsenato, como pode ser observado nas cargas desses sítios. Nesse sistema, os cátions Mn_{Td} funcionam como sítios básicos de Lewis, enquanto que os grupos oxo representam sítios ácidos de Lewis. O grupo OH^- formado na superfície a partir da desprotonação de $\text{AsO}(\text{OH})_3$ apresentou ganho de carga frente aos demais átomos de oxigênio da superfície. Os cátions Mn_{Oh} da superfície também tiveram suas cargas topológicas alteradas, de 1,6 para 1,4 e .

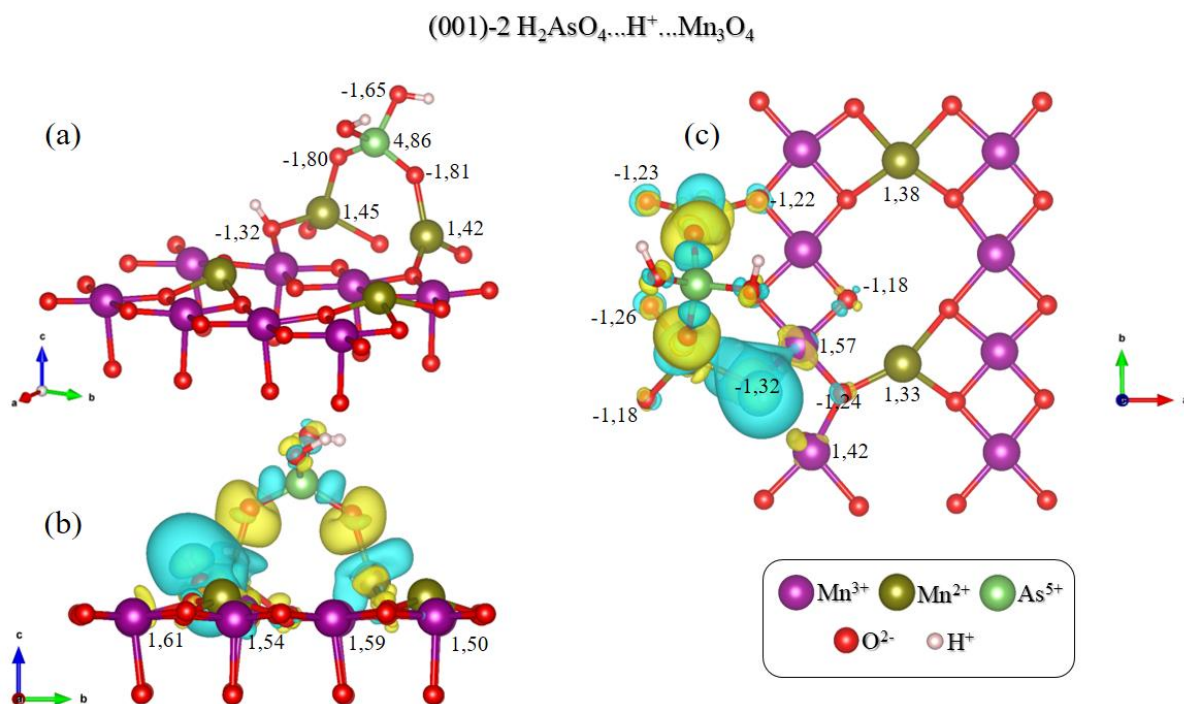
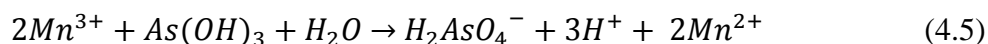


Figura 4.2.9 Cargas de Bader e diferença de densidade eletrônica das espécies H₂AsO₄/H⁺ adsorvidas na superfície (001)-2 de Mn₃O₄. a) cargas topológicas de As⁵⁺, Mn_{Oh}³⁺, Mn_{Td}²⁺ e O²⁻. b) vista lateral e c) vista superior da diferença de densidade eletrônica do sistema H₂AsO₄⁻/H⁺...Mn₃O₄. Em azul, aumento de densidade eletrônica; em amarelo, diminuição de densidade eletrônica.

A análise desses dados nos remete à hipótese da possibilidade de um processo de oxirredução nesses sistemas, envolvendo as espécies catiônicas da superfície e os adsorvatos As(OH)₃ AsO(OH)₃ na presença de H₂O. De modo genérico, a oxidação do par As³⁺/As⁵⁺ conduz a redução de Mn_{Oh}³⁺/Mn_{Td}²⁺. Os centros metálicos Mn funcionam como sítios ácidos de Lewis, Mn_{Td} apresenta maior acidez que Mn_{Oh}. A água através de suas propriedades anfipróticas tem uma função fundamental nesse processo de oxidação de arsenito em arsenato, contribuindo na estabilidade da superfície e equilíbrio de cargas. A partir dessa análise, portanto, considerando o *pH*_{PCZ} da hausmanita e a especiação química de arsenito e arsenato, propomos um mecanismo factível para a oxidação de As³⁺ em As⁵⁺ através da redução de Mn_{Oh}³⁺ em Mn_{Td}²⁺ que pode ser descrita de forma global pela equação 4.5, onde Mn_{Oh}³⁺ é o sítio reativo da hausmanita.



4.3 MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE As(III) EM As(V) NA SUPERFÍCIE (001) DE Mn₃O₄

Esta seção apresenta um estudo das energias de ativação das etapas elementares da reação de oxirredução representada na equação 4.5, isto é, calculamos as energias de cada intermediário presente no processo de adsorção de arsenito e arsenato. Nosso ponto de partida considerou a superfície (001)-1, a qual expõe os cátions Mn_{oh}³⁺, incluiu a adsorção de H₂O, além das espécies As(OH)₃ e H⁺/H₂AsO₄⁻. A tabela 4.3.1 abaixo mostra os reagentes de partida (*E^{inicial}*) e os produtos finais (*E^{final}*) para cada reação elementar na superfície de Mn₃O₄, que organizamos em três grupos distintos: grupo A - dissociação de H₂O, grupo B - desprotonação de As(OH)₃ e grupo C - oxirredução de As(III)/Mn(III) em As(V)/Mn(II).

Tabela 4.3.1: reações elementares envolvidas no processo de oxirredução do sistema As³⁺/Mn³⁺ em As⁵⁺/Mn²⁺ na superfície (001)-1 de Mn₃O₄.

ETAPA/GRUPO	REAGENTES (<i>E^{inicial}</i>)	PRODUTOS (<i>E^{final}</i>)
GRUPO A: DISSOCIAÇÃO DE H₂O		
1A	Mn ³⁺ ...OH ₂	Mn ³⁺ ...OH ⁻ /H ⁺
GRUPO B: DESPROTONAÇÃO DE As(OH)₃		
1B	Mn ³⁺ ...As(OH) ₃	Mn ³⁺ ...H ₂ AsO ₃ ⁻ /H ⁺
2B	Mn ³⁺ ...H ₂ AsO ₃ ⁻ /H ⁺	Mn ³⁺ ...HAsO ₃ ⁻² /2H ⁺
GRUPO C: OXIRREDUÇÃO DE As³⁺/Mn³⁺ em As⁵⁺/Mn²⁺		
1C	As(OH) ₃ ...Mn ³⁺ ...H ⁺ /OH ⁻	H ⁺ /H ₂ AsO ₃ ⁻ ...Mn ³⁺ ...H ⁺ /OH ⁻
2C	H ⁺ /H ₂ AsO ₃ ⁻ ...Mn ³⁺ ...H ⁺ /OH ⁻	2H ⁺ /H ₃ AsO ₄ ...(bb)Mn ²⁺
3C	2H ⁺ /H ₃ AsO ₄ ...(bb)Mn ²⁺	3H ⁺ /H ₂ AsO ₄ ⁻ ...(bb)Mn ²⁺

4.3.1 Aspectos Computacionais

Mantivemos o mesmo protocolo de cálculo utilizado nos processos de adsorção de H₂O, As(OH)₃ e AsO(OH)₃ na superfície (001) da hausmanita, considerando uma supercélula 2x2x1 contendo 4 camadas estequiométricas. Utilizamos o funcional de XC PBE e potencial PAW. As energias foram convergidas utilizando amostragem no ponto gama. No estudo das

reações elementares os parâmetros de rede são mantidos fixos durante a otimização de geometria do sistema. Nos processos reacionais sob a superfície, duas camadas atômicas e as moléculas adsorvatos foram relaxados completamente.

Para cada etapa estimamos a energia de ativação, bem como os possíveis estados de transição e os caminhos de reação de menor energia do processo de oxirredução, através do método *NEB* disponível no algoritmo *Quantum Espresso*. Após definirmos os estados inicial e final para cada etapa elementar do processo, utilizamos 12 imagens entre o $E^{inicial}$ e E^{final} para representar as geometrias intermediárias entre eles. Considerando o custo computacional elevado para este método, somente as estruturas possivelmente presentes em condições experimentais foram tomadas na estimativa energética.

4.3.2 GRUPO A: Dissociação de água em Mn_3O_4 (001)-1

A adsorção molecular de água na superfície (001) da hausmanita, em ambos os cátions de Mn, se mostrou mais favorável que o mecanismo dissociativo, como explicamos na seção 4.1.2 desta tese. No entanto, a diferença nas energias de adsorção entre esses mecanismos varia de 1,0 a 6,8 kcal mol⁻¹, o que sustenta a hipótese de que os dois mecanismos podem ocorrer na superfície. Além disso, As cargas de Bader indicaram que a água desempenha importante função na estabilidade do complexo de adsorção As/ Mn_3O_4 .

Assim, calculamos a energia de ativação ou barreira química envolvida no processo de adsorção de água, e a dissociação desta molécula em H⁺ e OH⁻ na superfície. As figuras 4.3.1 e 4.3.2 apresentam, respectivamente, o caminho de reação adotado na estimativa da energia de ativação, com um intermediário envolvido, e o diagrama de energia da dissociação de H₂O em Mn_3O_4 .

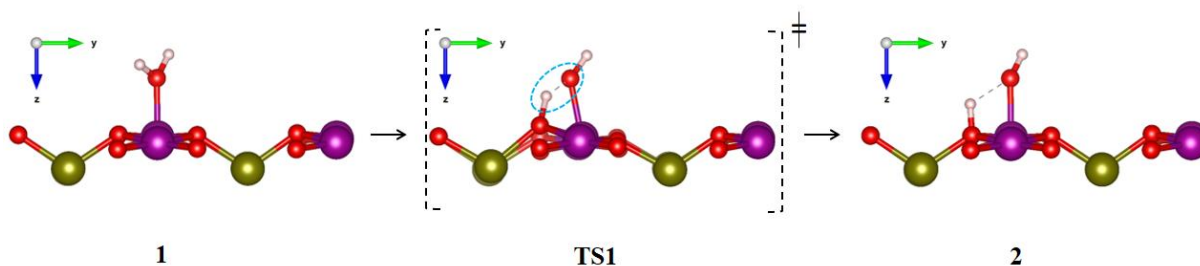


Figura 4.3.1 Caminho de reação para dissociação de H₂O na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 .

Nessas figuras, o número 1 representa o reagente de partida do sistema, com energia estabelecida em $0,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo, portanto, a referência nesta estimativa. O intermediário *TS1* representa o estado de transição da dissociação da água, ou seja, a transferência de próton para a superfície da hausmanita, e configura a barreira química neste processo, com energia estimada em $15,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. O número 2 representa o produto do sistema, com o próton e OH^- dissociados na superfície, com energia de $8,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Embora esses valores de energia sejam considerados relativamente baixos, os dados sugerem que o processo de dissociação da água é um processo endotérmico.

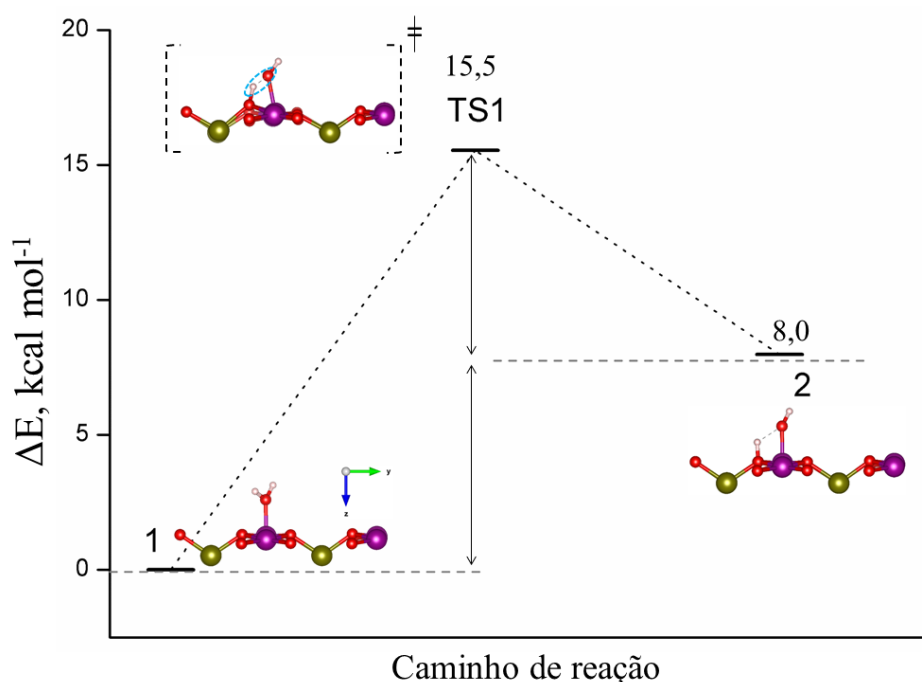


Figura 4.3.2 Diagrama de energia da dissociação de H_2O na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 .

4.3.3 GRUPO B: Desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$ em Mn_3O_4 (001)-1

Outra etapa importante no mecanismo de oxidação de As^{3+} em As^{5+} é a desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$ na superfície de Mn_3O_4 . Apresentamos na tabela 4.2.1 que o $\text{As}(\text{OH})_3$ adsorve na superfície com estabilidade termodinâmica por complexação monodentada mononuclear (mm) e bidentada binuclear (bb). A figura 4.3.3 apresenta os reagentes, intermediários e produtos adotados no caminho de reação para a desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$. Nesta simulação consideramos a 1ª e a 2ª desprotonação de arsenito. A figura 4.3.4 mostra o diagrama de energia envolvida no processo de desprotonação.

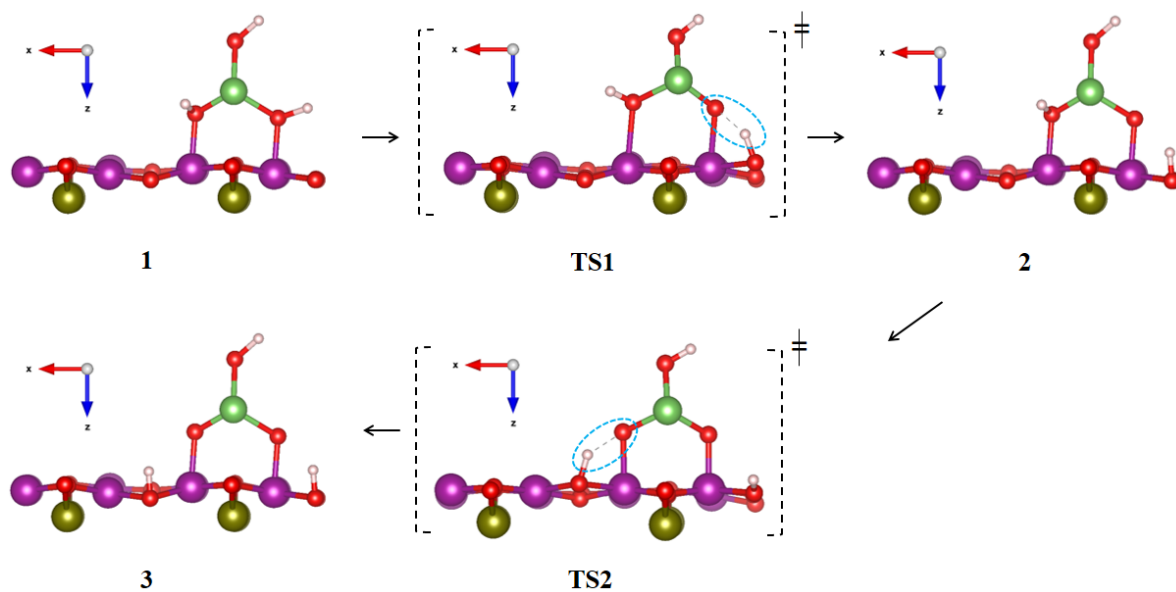


Figura 4.3.3 Caminho de reação para desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$ na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 .

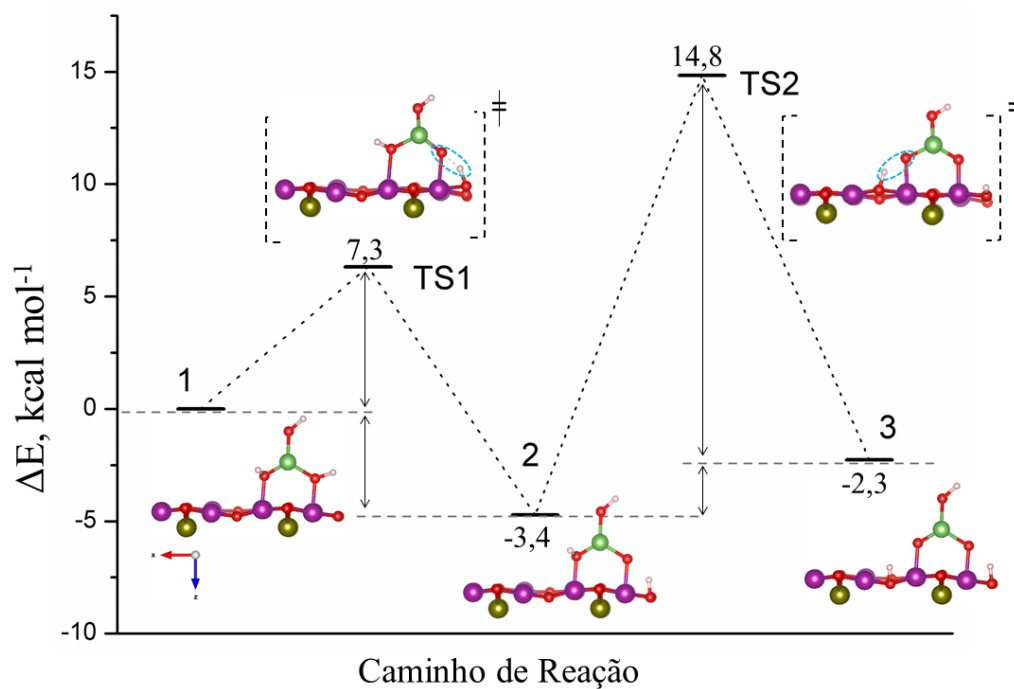


Figura 4.3.4 Diagrama de energia da desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$ na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 .

Neste processo temos 2 intermediários representando os estados de transição *TS1* e *TS2*, que estão relacionados diretamente a 1ª e 2ª desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$. A primeira energia de ativação é igual $7,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, e refere-se ao *TS1*. Após esse processo o sistema alcança

estabilidade termodinâmica, com energia de $-3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ em relação ao reagente de partida, e forma o complexo H_2AsO_3^- sob a superfície. A segunda energia de ativação é estimada em $14,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que parece ser razoável sob a ótica das propriedades químicas periódicas, e fazendo um paralelo com a energia de ionização, a saída do 2º H^+ exige mais energia para o rompimento desta ligação, visto que o complexo de adsorção está mais estabilizado que $\text{As}(\text{OH})_3$ molecular, conforme apresentamos na tabela 4.2.1. Finalmente o sistema se torna mais estável, atingindo a energia de $-2,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, e forma o complexo de adsorção HAsO_3^{2-} .

4.3.4 GRUPO C: Oxirredução de $\text{As}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ em $\text{As}^{5+}/\text{Mn}^{2+}$

Essa etapa é caracterizada pelo mecanismo de oxidação de arsenito em arsenato, através da redução de Mn^{3+} em Mn^{2+} , tal qual os dados de diferença de densidade eletrônica e as cargas topológicas sugerem razoavelmente. O ponto de partida é a superfície (001) com água dissociada, H^+ sobre oxigênio e OH^- sobre Mn^{3+} da superfície (figura 4.3.5). No cátion vizinho, a molécula $\text{As}(\text{OH})_3$ está adsorvida com configuração (mm). Nesse caminho de reação adotamos 3 intermediários, sendo 2 estados de transição – *TS1* e *TS2*. O produto final é o complexo H_2AsO_4^- , bidentado-binuclear e 3 H^+ adsorvidos na superfície.

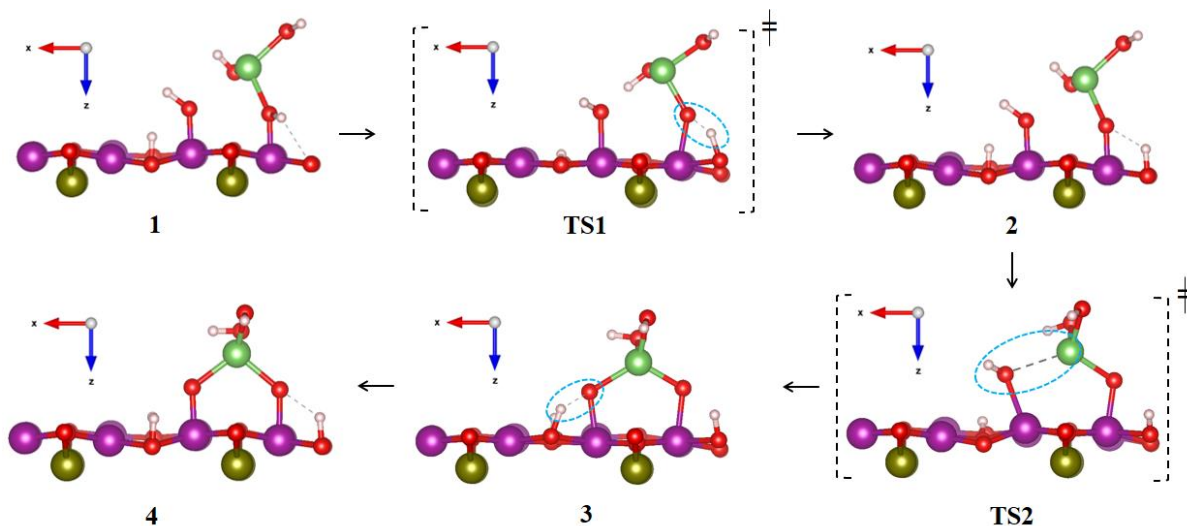


Figura 4.3.5 Caminho de reação para oxirredução de $\text{As}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ em $\text{As}^{5+}/\text{Mn}^{2+}$ na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 .

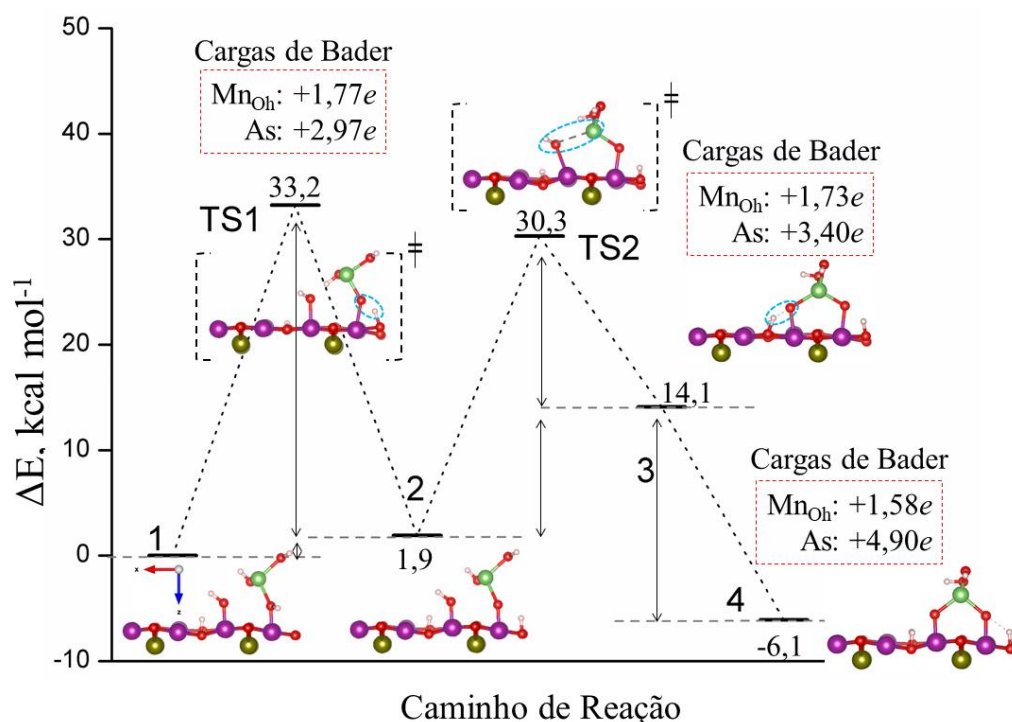


Figura 4.3.6 Diagrama de energia e cargas de Bader do processo de oxirredução de $\text{As}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ em $\text{As}^{5+}/\text{Mn}^{2+}$ na superfície (001)-1 de Mn_3O_4 .

O *TS1* apresenta uma barreira de energia de $33,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, como pode ser observado no diagrama de energia da figura 4.3.6. Essa etapa do processo é determinante na reação proposta, pois envolve a desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$, rotação da nova espécie H_2AsO_3^- e aproximação com a hidroxila lateral. O sistema estabiliza-se com energia de $1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. O próximo passo envolve um processo concertado: o intermediário *TS2* é formado pela ligação entre H_2AsO_3^- e OH^- , originando a espécie molecular H_3AsO_4 , complexo bidentado binuclear, com energia de ativação estimada em $30,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Nessa etapa sustentamos a hipótese de que a oxidação de As^{3+} em As^{5+} ocorre através da redução de Mn^{3+} em Mn^{2+} da superfície, consoante é mostrado pela redução das cargas topológicas de Mn. O ciclo da reação é fechado com a saída de mais um próton para a superfície, formando assim a espécie H_2AsO_4^- , com energia de $-6,10 \text{ kcal mol}^{-1}$. Estes dados coadunam com as energias de adsorção apresentadas na tabela 4.2.1.

É importante destacar que as ligações da superfície sofrem um processo de relaxação, contribuindo com o processo de adsorção e oxidação do sistema $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$, o que justifica a

perda de energia da ordem de 37 kcal mol^{-1} . O gráfico da figura 4.3.7 abaixo ilustra o mesmo caminho de reação simulado na superfície (001)-2, o qual expõe os sítios Mn_{Td} . Verificamos claramente que trata-se de um processo menos favorecido, visto que a energia de barreira do processo é de cerca de 56 kcal mol^{-1} . Esses dados parecem razoáveis sob a ótica termodinâmica, pois os cátions Mn_{Td} não sofrerão redução de suas cargas, embora haja uma chance de ocorrer um processo indutivo, isto é, as camadas adjacentes à superfície de adsorção podem receber os elétrons oriundos do arsenito através dos sítios Mn_{Oh} .

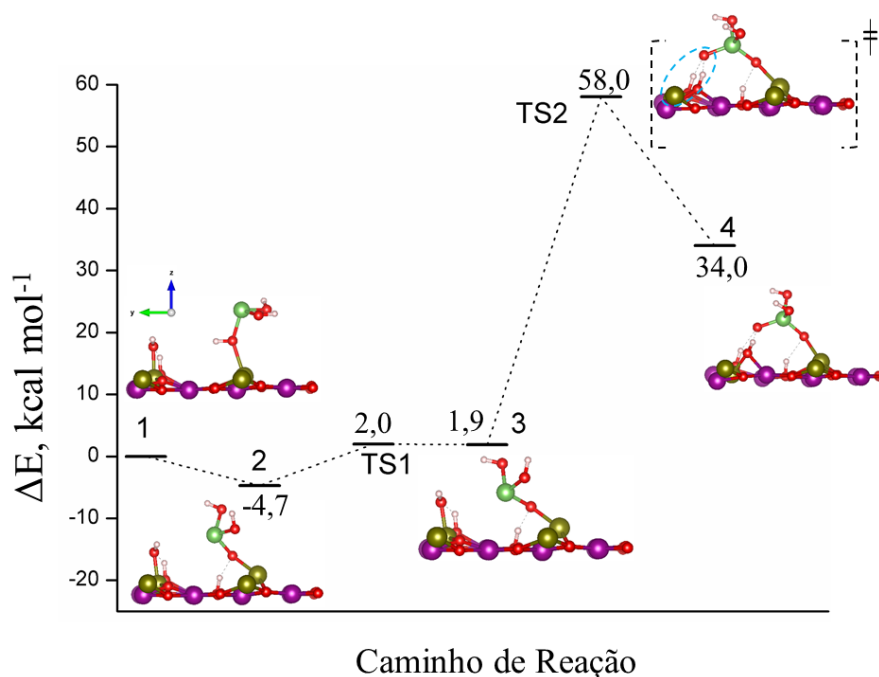


Figura 4.3.7 Diagrama de energia da oxirredução de $\text{As}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ em $\text{As}^{5+}/\text{Mn}^{2+}$ na superfície (001)-2 de Mn_3O_4 .

4.4 CONCLUSÕES GERAIS

Para os processos de adsorção de água nas superfícies assimétricas de Mn_3O_4 , consideramos que o mecanismo molecular ocorre com maior estabilidade termodinâmica em relação ao processo dissociativo. A adsorção molecular de água em Mn^{3+} apresentou energia estimada em -7 kcal mol^{-1} , enquanto que no sítio Mn^{2+} a estimativa foi de $-16,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo este o cátion mais favorecido no processo adsortivo. As propriedades geométricas e eletrônicas das superfícies (001) da hausmanita explicam porque a água prefere adsorver e interagir com os sítios Mn^{2+} . Além disso, ressaltamos também que o mecanismo dissociativo

também é favorecido, com grupo hidroxila formando pontes entre os cátions do sistema. Isto certamente é um aspecto relevante que afeta a reatividade química das superfícies da hausmanita frente a processos oxidativos.

Utilizando o modelo de adsorção de monocamada de água cobrindo as superfícies de Mn_3O_4 , os resultados indicam que as energias de adsorção no processo molecular na superfície (001)-1 e (001)-2 apresentam valores muito próximos, e este mecanismo é pelo menos $4,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável comparado ao processo dissociativo. Reiteramos, portanto, a possibilidade de equilíbrio químico entre os dois mecanismos de adsorção na superfície da hausmanita, podendo ocorrer inclusive os dois processos no óxido, embora não tenhamos testado esse caminho de reação.

Considerando a adsorção das espécies inorgânicas de $\text{As}(\text{OH})_3$ e $\text{AsO}(\text{OH})_3$ na superfície (001) de Mn_3O_4 , mostramos que o arsenito adsorve preferencialmente com a configuração monodentada-mononuclear, enquanto que arsenato forma complexos bidentado-binucleares mais estáveis. Ambos os cátions Mn possuem características de sítios ácidos de Lewis, com os centros Mn_{Td} apresentando maior acidez em relação ao Mn_{Oh} .

A água tem função importante no sistema de adsorção de arsenito, contribuindo para aumentar a estabilidade termodinâmica dos complexos químicos, visto que possui propriedades anfipróticas, o que altera a distribuição de cargas pela superfície da hausmanita. Além disso, desempenha papel fundamental na reatividade química de Mn_3O_4 , promovendo a oxidação de arsenito em arsenato através da redução de Mn^{3+} em Mn^{2+} . Conectando os dados de adsorção com as cargas de Bader destes sistemas $\text{As}/\text{Mn}_3\text{O}_4$, propusemos um mecanismo de oxirredução que envolve 3 etapas na superfície: dissociação de água, desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$ e oxidação de As^{3+} em As^{5+} .

CAPÍTULO 5: β -FeOOH: PROPRIEDADES QUÍMICAS E MECANISMO DE REAÇÃO CATÓDICA DA AKAGANEITA/Li

O presente capítulo é dedicado ao estudo do *bulk* da akaganeita. Mostraremos aspectos estruturais do mineral provenientes de dados experimentais obtidos no banco de dados *The American Mineralogist crystal structure database*^[118]. A seguir, apresentaremos os detalhes computacionais utilizados na simulação do *bulk*, bem como propriedades eletrônicas e a estrutura química local do sistema. Por fim, abordaremos os resultados alcançados na descrição do potencial eletroquímico redox estimado para a akaganeita frente a inserção de íons Li no canal estrutural do (hidroxi)óxido.

5.1 ÓXIDOS DE FERRO

Óxidos e hidróxidos de ferro compõem uma classe de compostos químicos que apresenta uma diversidade de aplicações tecnológicas^[29, 202-204], tais como pigmentos industriais, catálise heterogênea, dispositivos magnéticos, adsorventes e em baterias. Há basicamente quatro polimorfos do sistema oxohidróxido de ferro (III): goetita (α), akaganeita (β), lepidocrocita (γ) e feroxhyita (δ), sendo as composições α e β as fases mais comuns e estáveis de FeOOH.

Akaganeita é naturalmente observada como um produto de corrosão de aço em ambientes contendo íons cloreto, tais como atmosferas marinhas. Conforme explicado no tópico 1.3 da seção de introdução, sua estrutura cristalina é do tipo hollandita, que consiste de duplas cadeias de octaedros ligados, contendo Fe^{3+}OOH compartilhados por vértices que formam estruturas com grandes túneis ou canais^[35, 36]. Como ilustrado na figura 5.1, estes túneis podem ser ocupados por átomos de cloro^[40], espécie carregada negativamente, a qual é compensada pela substituição de cátions em sítios octaédricos com valência maior que o ferro, ou por adição de átomos de hidrogênio.

A primeira descrição do mineral akaganeita foi feita no início dos anos 60, por Nambu, como uma ocorrência natural de β -FeOOH nas minas de Akagané, Japão. Em 1991, Post e

Buchwald^[36] elucidaram a estrutura cristalina do oxohidróxido, que apresenta simetria monoclínica, pertencente ao grupo espacial I_2/m (n° 12), e é caracterizado como material finamente granulado. Através da análise de dados de difração de raios X (DRX) e de refinamento Rietveld, o mineral pode ser representado pela fórmula centesimal $\text{Fe}_{7,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{6,35}(\text{OH})_{9,65}\text{Cl}_{1,25}$.

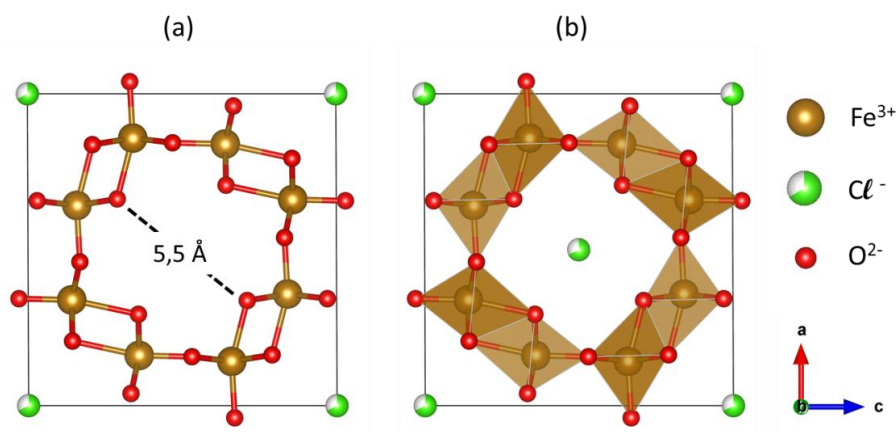


Figura 5.1 Projeção da estrutura da akaganeita^[36]. (a) Região do canal com diâmetro médio de 5,5Å. (b) Sítios octaédricos de $\beta\text{-FeOOH}$.

Em decorrência de limitações instrumentais e metodológicas no uso de dados de DRX, Post e Buchwald^[36] não foram capazes de localizar as posições dos átomos de hidrogênio na estrutura da akaganeita. Em 2003, Post *et al.*^[35] publicaram artigo no qual, por meio da mesma técnica de refinamento Rietveld e o uso de dados de difração de nêutrons, localizaram as posições atômicas dos átomos de hidrogênio. Além disso, obtiveram uma descrição estrutural mais precisa da akaganeita, verificando que o sistema possui ocupação atômica fracionada, e que as ligações do ambiente octaédrico FeO_6 são distorcidas, com comprimentos $\text{Fe}\dots(\text{O}, \text{OH})$ variando de 1,94 a 2,13Å, sendo 3 distâncias $\text{Fe}\dots\text{OH}$ maiores que as outras 3 ligações $\text{Fe}\dots\text{O}$, como esperado para comprimentos de ligação associados com ânions OH^- .

Baterias recarregáveis de estado sólido têm sido consideradas dispositivos atrativos de armazenamento de energia para uma ampla variedade de aplicações. As baterias de íons lítio surgiram como a tecnologia de escolha para diversos eletrônicos portáteis^[205], além de aplicações tecnológicas em veículos elétricos e em estações de geração eólica e solar de energia elétrica em detrimento dos capacitores eletroquímicos^[45], células de hidrogênio^[42] e

supercapacitores^[47]. Um dos principais desafios do projeto dessas baterias é garantir que os eletrodos mantenham sua integridade e estabilidade eletroquímica em muitos ciclos de carga e descarga.

A estrutura da bateria de estado sólido de íons lítio é composta pelo cátodo, o qual fornece os íons Li^+ durante o processo de carga e descarga, deve apresentar estrutura estável e ter boa condutividade iônica para garantir uma eficiente transferência de íons entre os eletrodos^[206]. Os materiais catódicos comumente utilizados na bateria de íons lítio são tipicamente óxidos de lítio e cobalto (*LCO*), que tem a composição química LiCoO_2 e exibe estrutura estável em camadas, adequada para o processo de litiação/deslitiação. Este cátodo apresenta densidade de energia da ordem de 150 mAh g^{-1} , o que o torna um material preferido em baterias.

Outro componente da bateria de íons Li^+ é o ânodo, o qual é responsável pela estocagem de Li/Li^+ no processo de carga ou litiação. O carbono grafite também é bastante usado como material anódico em baterias de Li, devido a várias vantagens, tais como ter uma estrutura lamelar que pode incorporar os íons de lítio durante o processo de litiação/deslitiação, sua capacidade de suportar grandes números de ciclos de carga e descarga, e relativa facilidade de fabricação. Grafite também pode ser facilmente dopado com outros materiais para melhorar sua capacidade^[207]. Os eletrólitos também constituem parte importante das baterias sólidas de Li, pois desempenham a função de difusão dos íons entre os eletrodos, o que exige as características de alta condutividade iônica, baixa condutividade eletrônica e elevado grau de estabilidade química.

Óxidos metálicos com estrutura de canal ou cavidade são atrativos como materiais de estocagem de carga em dispositivos recarregáveis, uma vez que o processo de inserção/extração de cargas (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}) pode ser executada rapidamente através do canal^[208]. Nesse contexto, a akaganeita tem sido objeto de investigações em baterias de estado sólido, sendo um material considerado bastante versátil para aplicações eletroquímicas^[46, 209, 210]. É estudada como material catódico por apresentar em sua estrutura uma cavidade ou canal capaz de fazer a inserção e extração reversível de espécies carregadas, tais como os íons de lítio ou sódio.

Myung *et al.*^[211] investigaram $\beta\text{-FeOOH}$ como material catódico em bateria de Na, e constataram que o material apresentou uma excelente performance eletroquímica, como capacidade de descarga de 205 mAh g^{-1} , eficiência coulômbica de 88,5% na faixa de voltagem

de 1,1 a 4,0 V durante o primeiro ciclo, 131 mAh g⁻¹ depois de 200 ciclos de carga/descarga, e capacidade de retenção de 70% após 300 ciclos em 10 C.

Em outro estudo, Xu *et al.*^[210] reportou que a akaganeita apresentou elevada capacidade de estocagem de Li (1400 mAh g⁻¹), 20 a 40% maior que os materiais anódicos convencionais amplamente utilizados, tais como Fe₂O₃ e Fe₃O₄. Através do estudo de nanobastões de β-FeOOH, mostraram o efeito do tamanho de partícula associado a cinética da reação de oxirredução do sistema. O material apresentou elevado grau de capacidade de descarga em baixa densidade de corrente elétrica. O estudo cinético mostrou que o tamanho inicial do material anódico influenciou a formação de interface sólida eletrolítica, um tipo de camada passivadora que contribui na estabilidade química da bateria, promovendo alterações na cinética da reação.

Com base nas características brevemente apresentadas, nos dados cristalográficos da akaganeita obtidos no banco de dados^[118], e em função da ocupação fracionada característica do sistema - que dificulta um estudo *ab initio* - elaboramos um modelo computacional do mineral a partir da fórmula estequiométrica Fe₈O₈(OH)₈.2HCl, vislumbrando minimizar desordens causadas pela ocupação fracionada. Investigamos *in silico* as propriedades estruturais, eletrônicas e locais do oxohidróxido de Fe(III). Estudamos a reação catódica do sistema através da inserção de íons Li⁺ na cavidade estrutural da akaganeita, e estimamos o potencial de oxirredução do complexo β-FeOOH...Li. A seguir, apresentaremos os detalhes computacionais e os resultados alcançados nesta tese.

5.2 ASPECTOS COMPUTACIONAIS

A teoria do funcional de densidade/ondas planas foi utilizada no estudo do *bulk* da akaganeita, por meio do pacote computacional *Quantum Espresso*^[109]. Dois modelos foram utilizados na simulação computacional da akaganeita, baseados na simetria *I*₂/*m* e na composição β-FeOOH, nos quais calculamos a energia do sistema com a presença do átomo de cloro no canal (modelo i), e sem a espécie química (modelo ii), originando uma lacuna, conforme ilustrado na figura 5.2. Os dois modelos foram elaborados mantendo-se a carga total do sistema nula. Desta forma, no modelo (ii) foi adicionalmente retirado um átomo de hidrogênio.

Estimamos a energia de extração de Cl da cavidade da akaganeita em $-54,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que é razoável com dados experimentais de análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (*TG/DSC*) desse sistema, o qual mostram que em temperaturas na faixa de 320°C a 400°C as espécies Cl^- e OH^- são extraídas do sólido, o que corresponde ao desbloqueio destes ânions do canal estrutural de $\beta\text{-FeOOH}$ e início da formação de hematita^[40]. Outro estudo de troca aniônica na akaganeita, através de decomposição térmica, mostra que o sistema tem a saída de cloreto em 200°C até 700°C , caracterizada (*DSC*) por picos exotérmicos^[49], indicando que nossa estimativa tem boa concordância com os dados experimentais.

Foram realizados testes de diferentes funcionais de troca e correlação e pseudopotenciais, optando-se pelo funcional *XC GGA/PW91*^[80] e pseudopotencial *ultrasoft (US)*^[100]. As configurações de valência adotadas foram: Fe ($3s^{2,0} 3p^{6,0} 3d^{6,5} 4s^{1,0} 4p^{0,0}$), O ($2s^{2,0} 2p^{4,0}$), H ($1s^{1,0}$) e Cl ($3s^{2,0} 3p^{5,0} 3d^{0,0}$). Cálculos de polarização de spin foram realizados em diferentes combinações atômicas, resultando em magnetização total e absoluta igual a $0\mu\text{B}$ e $32\mu\text{B}$, respectivamente, para os modelos simulados com energia mais estável, considerando sistema de camada aberta e com compensação de spin entre as camadas atômicas ao longo do eixo *c*.

Foram feitos testes de malha de pontos *k* com base no esquema de Monkhorst-Pack^[125], fixando-se o raio de corte da energia cinética em 90 Ry, e testes de variação da E_{cut} mantendo-se fixa a malha $3 \times 3 \times 3$. Os gráficos da figura 5.3 apresentam os testes de convergência da energia total para pontos *k* e E_{cut} para os dois modelos simulados.

A partir dos gráficos de convergência, infere-se que a diferença de energia para os modelos (i) e (ii) é menor que 1,0 mRy para malha de pontos *k* $2 \times 2 \times 4$ e E_{cut} na faixa de 50 a 70 Ry. Os critérios de convergência usados para os testes de malha de pontos *k* e energia de corte foi uma variação na energia total menor que $10^{-3} \text{ Ry átomo}^{-1}$. Sendo assim, o protocolo de cálculo adotado para os modelos de *bulk* do $\beta\text{-FeOOH}$, considerando menor custo computacional, foi o seguinte: sistema camada aberta, spin compensado (antiferromagnético), funcional de *XC GGA/PW91*, pseudopotencial *US*, malha *k* $2 \times 2 \times 4$, E_{cut} de 60 Ry.

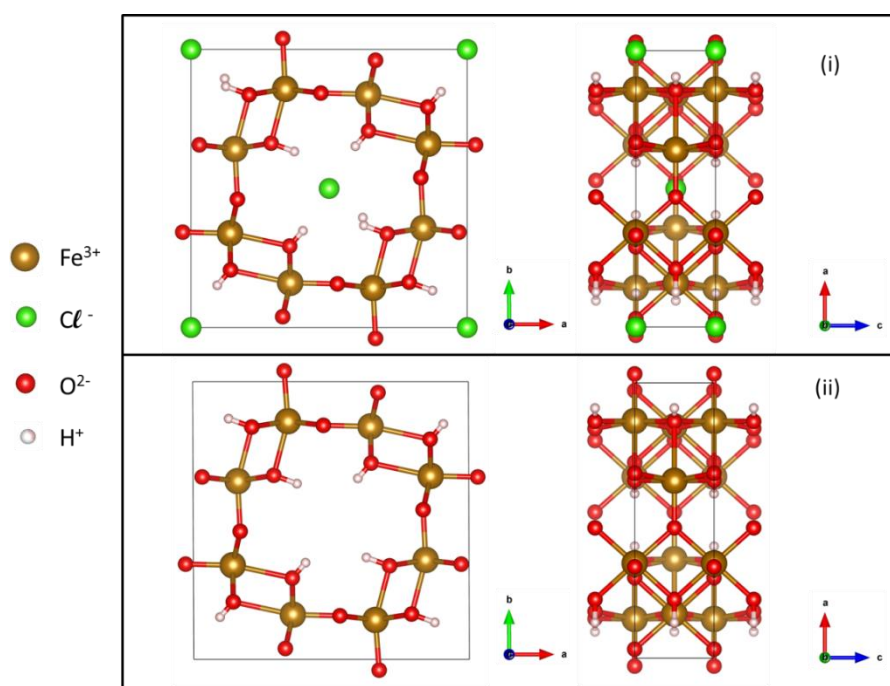


Figura 5.2 Modelo aproximado da estrutura da akaganeita. Modelo (i) β -FeOOH_HCl. Modelo (ii) β -FeOOH.

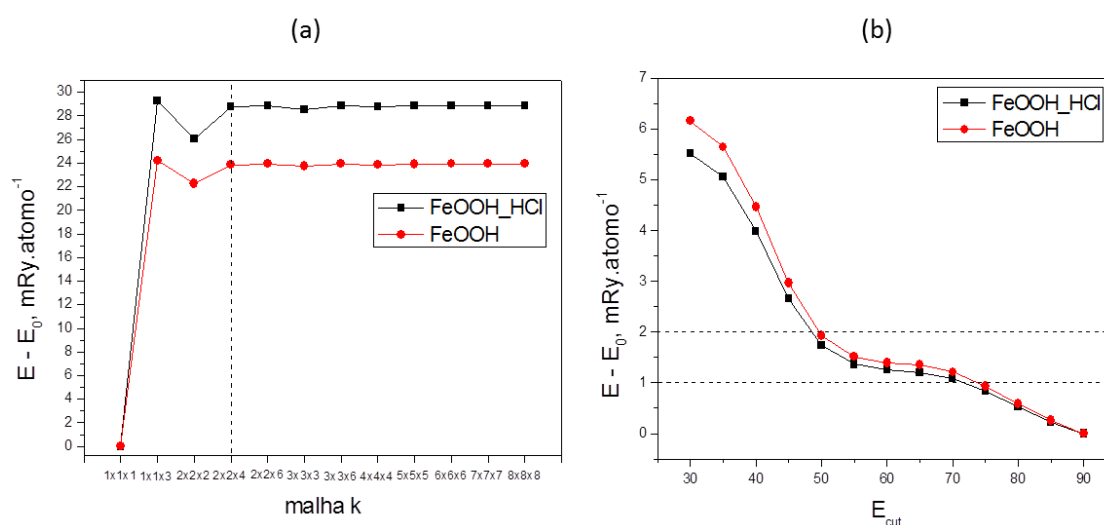


Figura 5.3 Convergência da energia total da akaganeita. (a) teste de malha k e (b) teste de E_{cut} .

Para estimar o potencial de oxirredução da akaganeita contendo íons Li^+ na estrutura de cavidade, a geometria do β -FeOOH foi completamente otimizada utilizando o método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)^[212]. O sistema β -FeOOH...Li foi calculado

utilizando a geometria otimizada do β -FeOOH com o átomo de Li colocado no centro da cavidade. A energia livre deste processo pode ser expressa pela equação 5.1.

$$\Delta G^{total} = \Delta E^{electr} + \Delta G^{term} + \Delta G^{solvat} \quad \text{Eq. (5.1)}$$

Seguindo Guimarães *et al.*^[213], a energia livre de reação em meio aquoso é dividida em três partes: energia eletrônica e de repulsão nuclear (ΔE^{electr}), energia de contribuição térmica (ΔG^{term}) e energia livre de solvatação (ΔG^{solvat}). No caso do modelo adotado neste estudo, as contribuições térmica e de solvatação do sistema foram negligenciadas, uma vez que se trata de um sólido e consideramos a inserção do átomo gasoso na cavidade. Para a estimativa do potencial eletroquímico do processo de oxirredução (E_{redox}^0), considerando o íon Li^+ no interior da cavidade presente na estrutura da akaganeita, fizemos a aproximação $\Delta G^{total} \cong \Delta E^{cátodo}$, nesse caso β -FeOOH sem o íon, utilizando a equação de Nernst para calcular a energia livre total do processo redox (Eq. 5.2).

$$\Delta G^{redox} = -FE_{redox}^0 = \Delta G^{cátodo} - \Delta SHE . \quad \text{Eq. (5.2)}$$

Na equação (4.2) F é a constante de Faraday, e ΔSHE é o potencial eletroquímico padrão do hidrogênio. O $\Delta G^{cátodo}$ é calculado pela diferença entre $\Delta G^{cátodo+íon} - E^{ionização}$, onde $\Delta G^{cátodo+íon}$ é a energia livre do sólido contendo o íon na cavidade estrutural, e $E^{ionização}$ é a energia de ionização considerando íon catiônico na cavidade.

Tal como no estudo da hausmanita, os critérios utilizados no protocolo de simulação computacional da akaganeita garantem cálculos com boa precisão e exatidão na otimização do sólido, bem como possibilitaram determinar outras propriedades no pós-processamento do oxohidróxido sob investigação, tais como a diferença de densidade de cargas eletrônicas ($\Delta\rho$) e a densidade de estados eletrônicos projetada sobre os orbitais atômicos ($PDOS$) do sistema β -FeOOH...Li. No tópico a seguir, serão apresentados os resultados alcançados nesta tese.

5.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS

5.3.1 Estrutura

A tabela 5.1 lista os parâmetros cristalográficos calculados e experimentais da akaganeita. A referência cristalográfica para otimização do sistema de arranjo cristalino monoclinico foi baseada nos dados de difração de nêutrons^[35], e possui os seguintes parâmetros de rede: $a = 10,587 \text{ \AA}$, $b = 3,031 \text{ \AA}$, $c = 10,515 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$ e $\beta = 90,03^\circ$. Os dados

calculados por *DFT*/ondas planas, utilizando diferentes funcionais de *XC* para dois modelos de β -FeOOH, mostraram boa concordância com parâmetros estruturais determinados experimentalmente.

Tabela 5.1: Parâmetros de rede experimentais e calculados de β -FeOOH, com base na simetria monoclinica I_2/m .

Referências*	Parâmetros de rede (Å)				Volume (Å ³)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β (°)	
Modelo (i)					
β-FeOOH_HCl					
Experimental					
Post e Buchwald ^[36]	10,600	3,034	10,513	90,24	338,09
Post <i>et al.</i> ^[35]	10,587	3,031	10,515	90,03	337,43
Garcia <i>et al.</i> ^[41]	10,542	3,035	10,526	90,11	336,77
Este trabalho					
<i>GGA/PBE/US</i>	10,404	3,078	10,832	91,09	346,83
<i>GGA/PW91/US</i>	10,400	3,074	10,825	91,06	346,08
<i>LDA/PZ/US</i>	10,035	2,974	10,459	90,98	312,15
Modelo (ii)					
β-FeOOH					
Experimental					
Post e Buchwald ^[36]	10,600	3,034	10,513	90,24	338,09
Post <i>et al.</i> ^[35]	10,587	3,031	10,515	90,03	337,43
Garcia <i>et al.</i> ^[41]	10,542	3,035	10,526	90,11	336,77
Este trabalho					
<i>GGA/PBE/US</i>	10,574	3,030	10,585	90,02	339,16
<i>GGA/PW91/US</i>	10,568	3,026	10,593	89,98	338,74
<i>LDA/PZ/US</i>	10,203	2,921	10,193	89,98	303,75

* Dados retirados do banco de dados AMCSD^[118].

Registramos pequenos desvios no ângulo β da célula unitária para todos os modelos da akaganeita, variando de 0,8 a 0,9°. Os funcionais de *XC* *PBE* e *PW91* se mostraram mais precisos no cálculo dos dados cristalográficos. Assim, o funcional de *XC* *GGA/PW91/US* apresentou desempenho estreitamente melhor – valores calculados mais próximos dos dados experimentais tabulados. Considerando os dados cristalográficos do modelo (i), as discordâncias estruturais são da ordem de 1,1 a 2,3%, resultando em uma diferença na faixa de 0,04 a 0,24 Å. Para o modelo (ii), a diferença nos parâmetros cristalográficos diminuiu ainda mais, variando somente de 0,01 a 0,05 Å.

Comparando os parâmetros estruturais calculados para os modelos é possível verificar que a retirada dos átomos de cloro e hidrogênio da cavidade do sólido, representado no modelo

(ii), não alterou a simetria do sistema, de modo que houve significativa aproximação dos parâmetros de rede, o que indica que o *bulk* pode ter sua estrutura descrita adequadamente por esse modelo proposto.

A tabela 5.2 apresenta os comprimentos de ligação calculados para os dois modelos da akaganeita otimizada. Há significativa semelhança entre as distâncias interatômicas médias calculadas e obtidas experimentalmente. Para o modelo (i) caracterizamos 5 tipos de ligações químicas possíveis: Fe...OH (1), Fe...OH (2), Fe...O (1), Fe...O (2) e H...Cl. Para o modelo (ii) não há esta última ligação química. Os números entre parênteses referem-se à quantidade de grupos químicos presentes na akaganeita. Esta descrição das ligações químicas na akaganeita está de acordo com a caracterização feita por Post, Buchwald e outros colaboradores^[35, 36].

Tabela 5.2: Valores de comprimento de ligações de β -FeOOH calculados na otimização de geometria do *bulk* – malha k 2x2x4 e E_{cut} de 60 Ry.

Referências	Comprimento de ligação* (Å)					
	Fe-OH (1)	Fe-OH (2)	Fe-O (1)	Fe-O (2)	H-Cl	
Modelo (i) β -FeOOH_HCl	Experimental					
	Post e Buchwald ^[36]	2,14	2,06	1,92	2,04	1,70
	Post <i>et al.</i> ^[35]	2,05	2,04	1,95	1,99	2,22
	Este trabalho					
	<i>GGA/PBE/US</i>	2,09	2,12	2,13	1,95	2,11
	<i>GGA/PW91/US</i>	2,09	2,11	2,13	1,95	2,12
	<i>LDA/PZ/US</i>	2,03	2,07	2,03	1,90	2,01
Modelo (ii) β -FeOOH	Experimental					
	Post e Buchwald ^[36]	2,14	2,06	1,92	2,04	-
	Post <i>et al.</i> ^[35]	2,05	2,04	1,95	1,99	-
	Este trabalho					
	<i>GGA/PBE/US</i>	2,19	2,15	1,88	1,96	-
	<i>GGA/PW91/US</i>	2,18	2,14	1,88	1,96	-
	<i>LDA/PZ/US</i>	2,09	2,08	1,81	1,90	-

*Valores médios de comprimento de ligação

Conforme destacado no tópico 5.1, em estudo de refinamento por método de Rietveld, é reportado que os octaedros simetricamente distintos presentes na estrutura da akaganeita são

distorcidos, e as distâncias interatômicas Fe...O e Fe...OH, variam na faixa de 1,94 a 2,13 Å. A ligação H...Cl tem o valor médio de 2,22 Å. Comparando esses comprimentos de ligação com o modelo (i), observa-se uma diferença de 0,1 Å para H...Cl, 0,03 Å para Fe...OH (1), 0,07 Å para Fe...OH (2), 0,18 Å para Fe...O (1), e 0,04 Å para Fe...O (2).

Utilizando os dados calculados no modelo (ii), verifica-se uma concordância maior entre os comprimentos de ligação calculados com os dados experimentais. A menor discordância é da ordem de 0,03 Å, enquanto que a maior discrepância é de 0,13 Å. Desta forma, reiteramos que os modelos elaborados neste trabalho, estão em consonância com os dados experimentais, e descrevem adequadamente as propriedades estruturais do *bulk* de β -FeOOH.

5.3.2 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas do *bulk* (modelos i e ii) da akaganeita foram investigadas através de cálculos de densidade de estados eletrônicos projetados (*DOS/PDOS*), utilizando o mesmo funcional de *XC GGA/PW91* e pseudopotencial *US*. A malha de pontos *k* foi expandida para 4x4x8.

As figuras 5.4 e 5.5 apresentam os gráficos da densidade de estados total e projetada sobre os átomos da akaganeita para o modelo (i) β -FeOOH_HCl, e modelo (ii) β -FeOOH. A simetria dos gráficos para spins *up* e *down* é devido aos modelos antiferromagnéticos adotados na simulação do *bulk*. Abaixo do nível de Fermi (linha tracejada), verifica-se uma contribuição para a densidade de estados provenientes dos átomos de Fe e O na banda de valência, considerando os dois modelos (i) e (ii).

Os perfis dos gráficos são semelhantes visto que os átomos de cloro, localizados na cavidade estrutural do sólido, não contribuem na banda de valência, embora tenham participação na *DOS* total do sistema, em níveis eletrônicos mais internos. A partir dos gráficos é possível observar uma similaridade eletrônica entre os sistemas modelados para a akaganeita.

Os desdobramentos das densidades de estados sobre os orbitais atômicos dos sistemas modelados estão representados na figura 5.6. A banda de valência de ambos os modelos é fundamentalmente caracterizada pela presença de estados *3d* do ferro e *2p* do oxigênio, o que sugere uma possível transferência de cargas entre os sítios metálicos e o oxigênio. Um forte

indício deste fenômeno é observado na marcada presença de elétrons d do Fe^{3+} na banda de condução dos sólidos modelados.

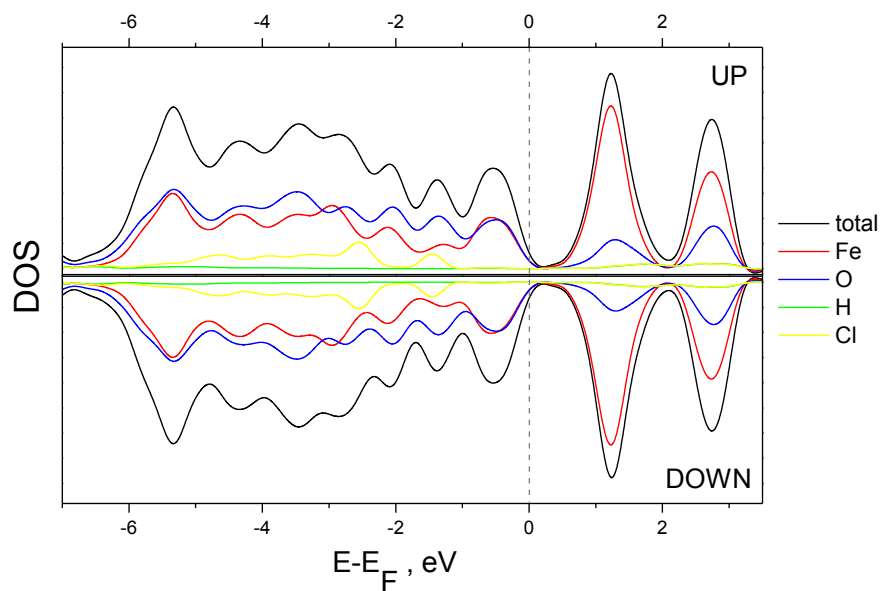


Figura 5.4 *DOS/PDOS* sobre os átomos da akaganeita. Modelo (i) $\beta\text{-FeOOH_HCl}$.

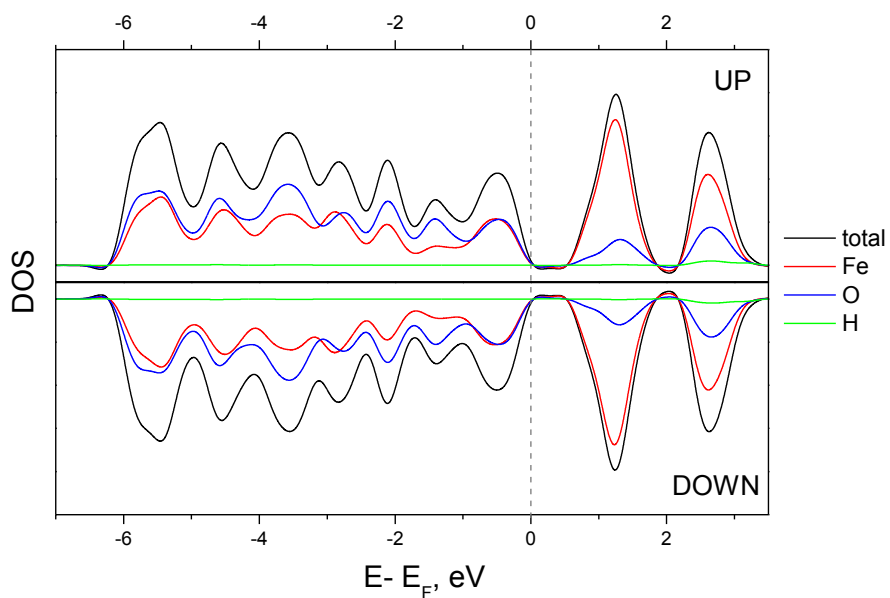


Figura 5.5 *DOS/PDOS* sobre os átomos da akaganeita. Modelo (ii) $\beta\text{-FeOOH}$.

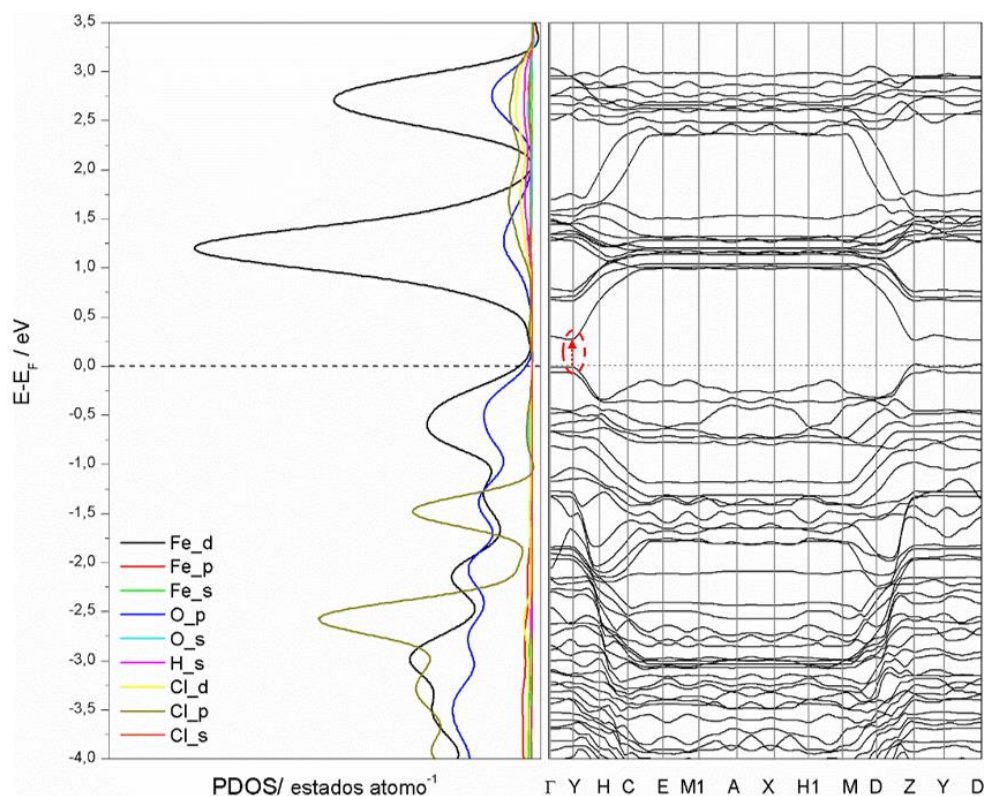


Figura 5.6 *DOS* projetada (*PDOS*) sobre os orbitais atômicos e estrutura de bandas da akaganeita.

A estrutura de bandas da akaganeita apresenta uma energia de *gap* direto no ponto Y estimada em 0,3 eV (destacada pela seta em vermelho), valor muito abaixo dos resultados experimentais deste sistema. Espectros de absorção na região UV-Visível utilizados para estimar o *bandgap* óptico variaram de 1,97 a 2,14 eV, em estudo de nanopartículas de β -FeOOH obtidas por co-precipitação^[40]. Tal como explicamos no capítulo de estudo do *bulk* da hausmanita, o uso de funcionais de troca e correlação *GGA* subestimam as energias de bandas de sólidos. No entanto, há métodos de cálculos que incluem correções que permitem estimar valores de *gap* mais próximos de dados experimentais, tais como os métodos híbridos^[148, 149] e a correção de Hubbard^[214, 215].

Shu-Hong Yu *et al.*^[46] mostraram através de estudo *ab initio GGA+U* que a substituição de íons OH^- na cavidade da akaganeita afeta a condutividade elétrica e a reatividade do sistema. Analisando a estrutura de bandas calculadas e a *DOS* de β -FeOOH, encontraram um *gap* direto de 1,05 eV, caracterizando o óxido como um semicondutor, o qual apresenta

condutividade relativamente baixa. A inserção de íons fluoreto na cavidade estrutural do sistema reduz substancialmente a energia de *gap* para 0,2 eV, melhorando a condutividade.

5.3.3 Propriedades locais

Investigamos, sob a ótica da teoria *QTAIM* e análise de pontos críticos, a estrutura e natureza das ligações químicas da akaganeita. A figura 5.7 apresenta os pontos críticos de ligação (esferas em azul) de β -FeOOH. Foram encontrados 80 pontos críticos não-equivalentes, sendo 18 *NCP* referentes aos átomos de Fe, O, Cl e H, 25 *BCP*, 25 *RCP* e 12 *CCP*. As tabelas 7C e 8C (apêndice) mostram todos os pontos críticos, as posições cristalográficas, a densidade eletrônica e os valores de laplaciano destes pontos.

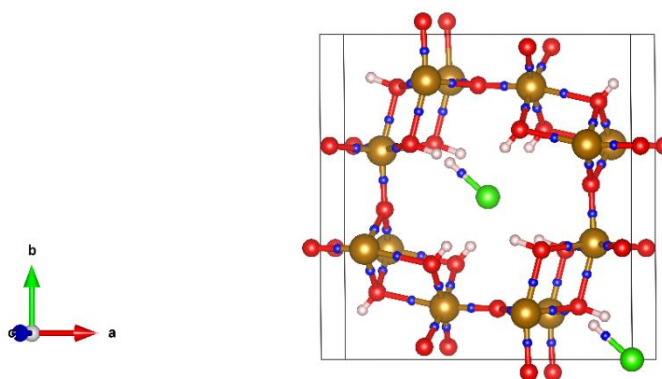


Figura 5.7 Pontos críticos de ligação (*bcp*) da akaganeita. Fe (marrom), O (vermelho), Cl (verde), H (branco), *bcp* (azul).

Na análise de pontos críticos de ligação (*bcp*) da akaganeita, podemos caracterizar basicamente 3 tipos de conexão: Fe...O_{hidroxi} (ferro ligado ao oxigênio do grupo hidroxila), Fe...O_{oxo} (ferro ligado ao oxigênio do grupo oxo) e H...Cl (hidrogênio ligado ao cloreto nas cavidades estruturais da akaganeita). Há 2 outros *bcp*s que estão relacionados às possíveis ligações entre H_{Cl}...O_{hidroxi} (hidrogênio do grupo cloreto ligado ao oxigênio do grupo hidroxila), Cl...H_{hidroxi} (Cloreto ligado ao hidrogênio do grupo hidroxila). Os 3 *bcp*s que estão com a sigla *n.r.l.*, não estão relacionados a possíveis ligações químicas presentes na estrutura da akaganeita.

Através da análise do laplaciano da densidade, verifica-se que as ligações Fe...O são predominantemente iônicas, apresentando valores positivos de $\nabla^2\rho$. Algumas ligações que envolvem os grupos hidroxila, apresentam caráter covalente (valores negativos do laplaciano), assim como a ligação H...Cl no centro da cavidade estrutural de β -FeOOH.

Tabela 5.3: Pontos críticos de ligação obtidos a partir da densidade eletrônica de β -FeOOH e valores de Laplaciano.

BCP	* $\rho(\vec{r}_c)/ e a_0^{-3}$	* $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)/ e a_0^{-5}$	Significado químico
b01	0,20970	1,54200	<i>n.r.l.</i>
b02	0,87850	3,36600	Fe...O _{oxo}
b03	0,72690	3,11800	Fe...O _{hidroxi}
b04	0,15940	0,51590	Cl...H _{hidroxi}
b05	0,39590	0,95570	H _{Cl} ...O _{hidroxi}
b07	0,76150	2,80300	Fe...O _{hidroxi}
b08	0,13850	0,40680	Cl...H _{hidroxi}
b09	0,66590	1,04600	Fe...O _{hidroxi}
b10	0,04816	-0,30010	<i>n.r.l.</i>
b11	0,08612	-3,57700	H _{Cl} ...O _{hidroxi}
b12	0,76180	2,80000	Fe...O _{hidroxi}
b13	0,87650	3,38100	Fe...O _{oxo}
b14	0,75040	2,94700	Fe...O _{hidroxi}
b15	0,41380	1,26900	Fe...O _{hidroxi}
b16	0,15980	0,48930	Cl...H _{hidroxi}
b17	1,46300	6,58200	Fe...O _{oxo}
b18	1,08500	4,25200	Fe...O _{oxo}
b19	0,81800	3,04100	Fe...O _{oxo}
b20	0,08756	-0,10760	<i>n.r.l.</i>
b21	0,64720	1,31300	Fe...O _{hidroxi}
b22	1,08600	4,26800	Fe...O _{oxo}
b23	0,81620	3,03700	Fe...O _{oxo}
b24	1,46200	6,70400	Fe...O _{oxo}
b25	1,01200	-1,01900	H...Cl

* Grandezas em unidades atômicas. Todos os valores estão multiplicados por 10^7 .

Nas tabelas 5.4 e 5.5 estão apresentados os valores de carga de Bader e volumes topológicos calculados pela *QTAIM* da akaganeita, modelos i (com o cloreto na cavidade) e ii (sem a presença do cloreto). De acordo com a análise dos dados e das bacias atômicas estimadas, estão presentes espécies de Fe ligadas a grupos de oxigênios distintos, caracterizados nesta tese como grupo O_{oxo} e grupo O_{hidroxi}, respectivamente oxo e hidroxila. Estas espécies estão em concordância com os pontos críticos determinados na *QTAIM*.

Tabela 5.4: Propriedades atômicas locais de Fe, O, Cl e H presentes na akaganeita (modelo i) contendo 36 átomos na célula unitária.

Átomos	χ	$OS (\Omega)$	$Q (\Omega)$	Volume (Bohr ³)
Fe	1,83	+3	1,64	57,68
Fe			1,67	58,25
Fe			1,69	57,75
Fe			1,69	57,80
O _{hidroxi}	3,44	-2	-1,00	88,06
O _{hidroxi}			-1,02	86,61
O _{hidroxi}			-1,03	92,76
O _{hidroxi}			-1,05	91,57
O _{oxi}			-1,62	86,21
O _{oxi}			-1,62	97,67
O _{oxi}			-1,63	95,53
O _{oxi}			-1,64	95,23
Cl	3,16	-1	-0,42	157,31
H _{Cl}			0,32	21,20
H	2,20	+1	1,00	0,00
H			1,00	0,00
H			1,00	0,00
H			1,00	0,00
<i>Total</i>				2287,24

Tabela 5.5: Propriedades atômicas locais de Fe, O e H presentes na akaganeita (modelo ii) contendo 32 átomos na célula unitária.

Átomos	χ	$OS (\Omega)$	$Q (\Omega)$	Volume (Bohr ³)
Fe	1,83	+3	1,68	59,07
Fe			1,68	58,00
Fe			1,67	58,81
Fe			1,70	56,75
O _{hidroxi}	3,44	-2	-1,02	91,34
O _{hidroxi}			-1,04	91,76
O _{hidroxi}			-1,05	98,91
O _{hidroxi}			-1,06	99,69
O _{oxi}			-1,63	131,35
O _{oxi}			-1,64	133,33
O _{oxi}			-1,65	129,77
O _{oxi}			-1,66	131,01
H	2,20	+1	1,00	0,11
H			1,00	0,30
H			1,00	0,32
H			1,00	0,33
<i>Total</i>				2281,72

Analisando o modelo i que contém o cloreto na cavidade de β -FeOOH, os átomos de Fe apresentaram carga topológica $Q(\Omega)$ estimada entre 1,64 e 1,69 e , e volume de bacia atômica variando de 57,68 a 58,25 Bohr³. Estes valores sugerem que os átomos de Fe estão no mesmo ambiente químico, isto é, o metal está ligado a 3 grupos oxo e 3 hidroxi. As cargas topológicas destes grupos apresentam valores diferenciados, o O_{oxo} possui $Q(\Omega)$ igual a -1,6 e , enquanto que o O_{hidroxi} apresenta carga de -1,0 e . Verifica-se uma relação entre as cargas e seus volumes, sendo a espécie O_{oxo} com maior carga em módulo a mais volumosa. Entre os átomos de hidrogênio,

observamos somente diferença na carga ($0,32e$) da espécie ligada ao cloreto ($-0,42e$), sendo as demais espécies com valor de Q igual a $1,0e$.

A remoção de cloreto do sistema (modelo ii, tabela 5.5), não promove mudanças substanciais nas cargas topológicas da akaganeita. No entanto, verifica-se alterações nos volumes das bacias atômicas, principalmente nos grupos oxo, que se tornam mais volumosos, indicando uma possível redistribuição de cargas no sistema.

O parâmetro único de transferência global de carga (c), índice que estabelece o grau de ionicidade do sólido, foi estimado para os dois modelos simulados da akaganeita, utilizando o mesmo formalismo matemático do capítulo 3 desta tese através da equação 3.2. Os valores de c variaram de 0,68 para o sistema contendo o cloreto na estrutura, e 0,73 (sem cloreto), indicando que o óxido mantém sua característica de sólido iônico.

Estudamos a natureza das ligações químicas da akaganeita com e sem o cloreto através da função de localização de elétrons (*ELF*)^[156]. Essa metodologia complementa a análise *QTAIM*, visto que é possível inferir sobre a localização dos pares eletrônicos e sobre a natureza da ligação química localmente. As figuras 5.8 e 5.9 apresentam os mapas de densidade eletrônica ao longo dos planos cristalográficos (001) e (010), para os modelos i e ii da akaganeita. A escala *ELF* varia de 0 até 1, sendo valores próximos de zero caráter iônico, e valores próximos de 1,0 ligação do tipo covalente. Os valores de 0,5 estão relacionados a um gás homogêneo de elétrons.

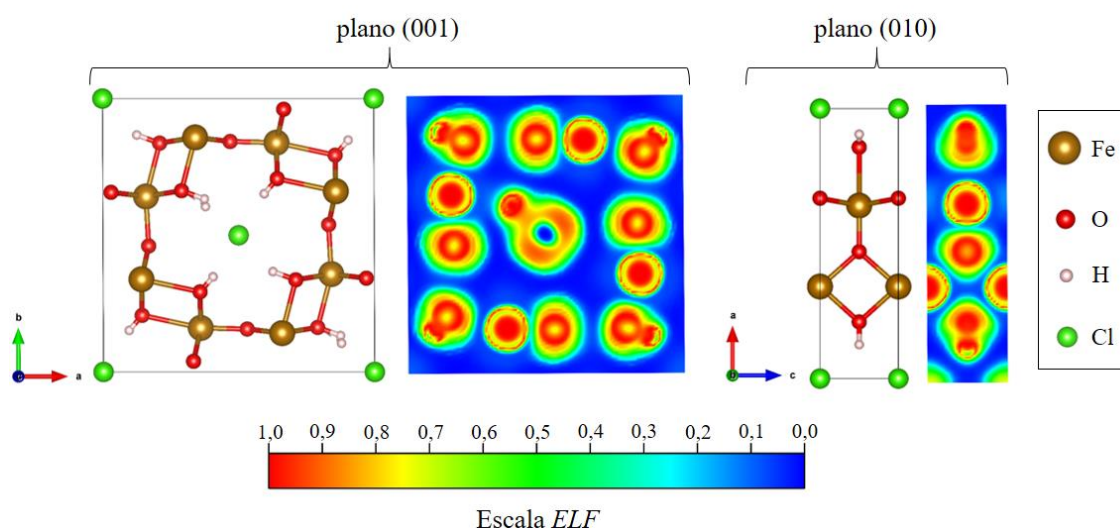


Figura 5.8 *ELF* da akaganeita (modelo i). Destaque para as ligações iônicas Fe..O e Fe...OH. As ligações H...Cl e O...H apresentam caráter covalente.

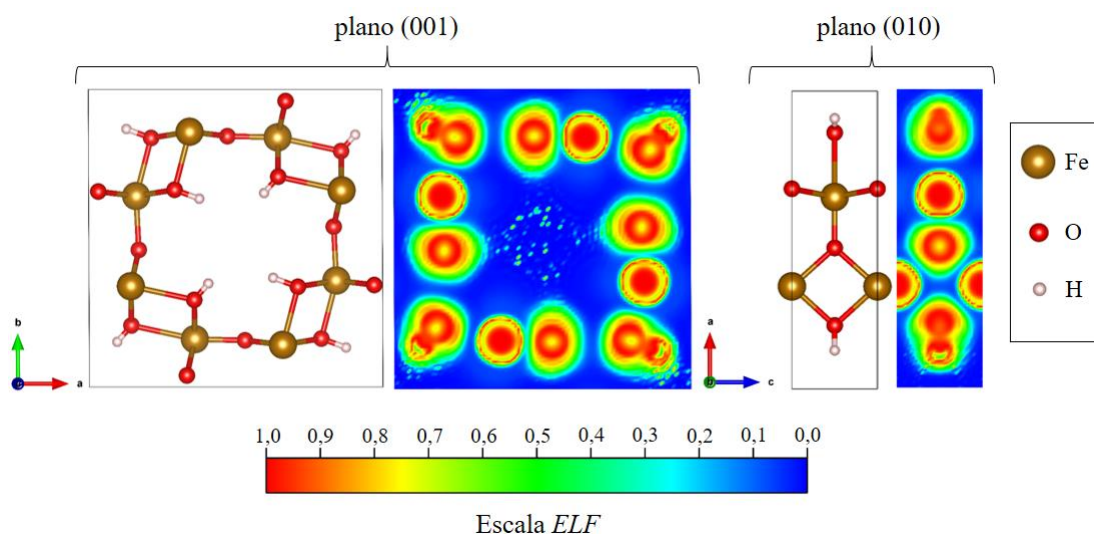


Figura 5.9 *ELF* da akaganeita (modelo ii). Destaque para as ligações iônicas Fe..O e Fe...OH. A ligação O...H apresenta caráter covalente.

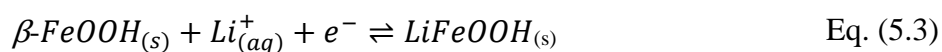
Em ambas as figuras é possível verificar as diversas ligações Fe...O da akaganeita, caracterizadas nos mapas eletrônicos como predominantemente iônicas. As regiões interatômicas mostram forte localização de elétrons com baixa densidade (valores próximos de 0,1 da escala *ELF*), com linhas de contorno das bacias atômicas bem delimitadas, corroborando a natureza iônica estimada na análise *QTAIM*. Na figura 5.6 observamos que a ligação H...Cl e O...H apresentam caráter covalente, com valores de *ELF* na faixa de 0,8. No sistema sem o cloreto, verifica-se as ligações Fe...O e O...H. Consideramos não haver ligação do tipo Fe...Fe neste estudo, pois não observamos tais interações nas análises *QTAIM* e *ELF*.

Após a caracterização das propriedades estruturais, eletrônicas e locais da akaganeita, chegamos ao entendimento de que a remoção do íon cloreto da cavidade estrutural do óxido não promove mudanças significativas no *bulk*. Com base nesses aspectos, avançamos no estudo das propriedades eletroquímicas da akaganeita, especificamente a reação catódica utilizando os íons Li^+ na cavidade do sistema. Nosso ponto de partida foi o modelo ii, o qual o canal estrutural está vazio e pode acomodar um átomo com o raio do Li (1,52 Å), visto que o diâmetro médio da cavidade é da ordem de 5 Å. A seguir apresentaremos os resultados alcançados neste estudo.

5.4 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

Conforme já destacamos, β -FeOOH é alvo de estudos por apresentar as características necessárias para aplicações eletroquímicas variadas, devido a presença de canais em sua estrutura que facilitam o transporte de eletrólitos. Contudo, sua condutividade elétrica é baixa. Sua síntese é sempre conduzida em solução ácida e leva à protonação extra de oxigênio dentro dos octaedros de átomos de ferro, resultando na desestabilização da estrutura^[49, 50].

A partir da geometria otimizada da akaganeita com a cavidade estrutural vazia (modelo ii), posicionamos o átomo de Li no canal, afim de simular a reação de inserção do íon Li^+ ^[48], vislumbrando a reação catódica em β -FeOOH, segundo a equação química (5.3):



Esta equação química representa a bateria de íons lítio descarregada. Portanto, a reação no sentido inverso corresponde ao carregamento da bateria^[216]. Após nova otimização de geometria do sistema contendo Li^+ , realizamos pós-processamento para estimar a diferença de densidade eletrônica ($\Delta\rho$) do complexo β -FeOOH... Li^+ . A figura 5.10 apresenta $\Delta\rho$ entre a akaganeita e o átomo de Li na região da cavidade estrutural.

A análise da diferença de densidade eletrônica mostra que há fluxo de cargas saindo do Li atômico (região em azul), convertendo-se a Li^+ , e entrando na estrutura da akaganeita nos sítios de Fe^{+3} e dos grupos hidroxilas (região em vermelho). Nossa hipótese é a ocorrência de um processo de oxidação do Li através da redução de β -FeOOH. Alguns dados experimentais de XPS da akaganeita sustentam o argumento de que o Fe^{+3} reduz-se a forma divalente e determina a incorporação de Li na cavidade estrutural, formando o complexo $\text{Li}(\beta\text{-FeOOH})$ ^[48].

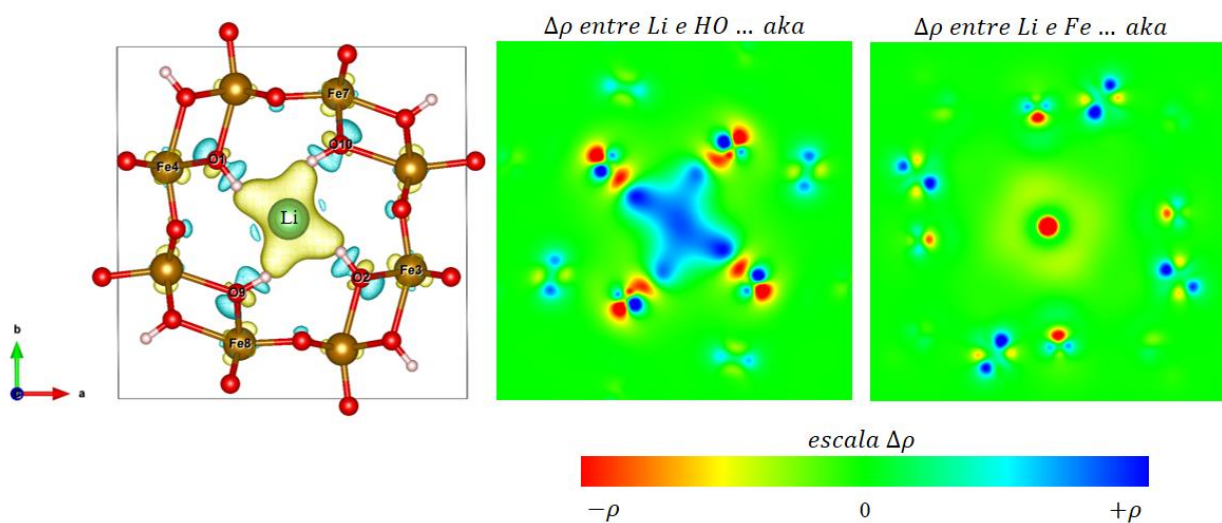


Figura 5.10 Diferença de densidade eletrônica ($\Delta\rho$) do sistema contendo um íon Li^+ na cavidade da akaganeita. Na escala a região em vermelho significa densidade eletrônica recebida pelo $\beta\text{-FeOOH}$. A região em azul significa densidade eletrônica doada pelo átomo Li.

Combinando-se esses dados de $\Delta\rho$ com a densidade de estados eletrônicos projetada sobre os átomos do sistema (figura 5.11), verifica-se a transferência de carga entre o átomo de Li e a akaganeita, com a participação efetiva dos átomos de Fe e O no nível de Fermi. Fazendo um desdobramento da *DOS* sobre os orbitais atômicos (figura 5.12), observamos com maior clareza o fluxo de elétrons $2s$ e $2p$ do Li para os estados eletrônicos $3d$ do ferro e $2p$ do oxigênio na banda de condução. A inserção de íons Li na akaganeita altera o *gap* de energia do sistema, o que contribui para a condutividade do sistema.

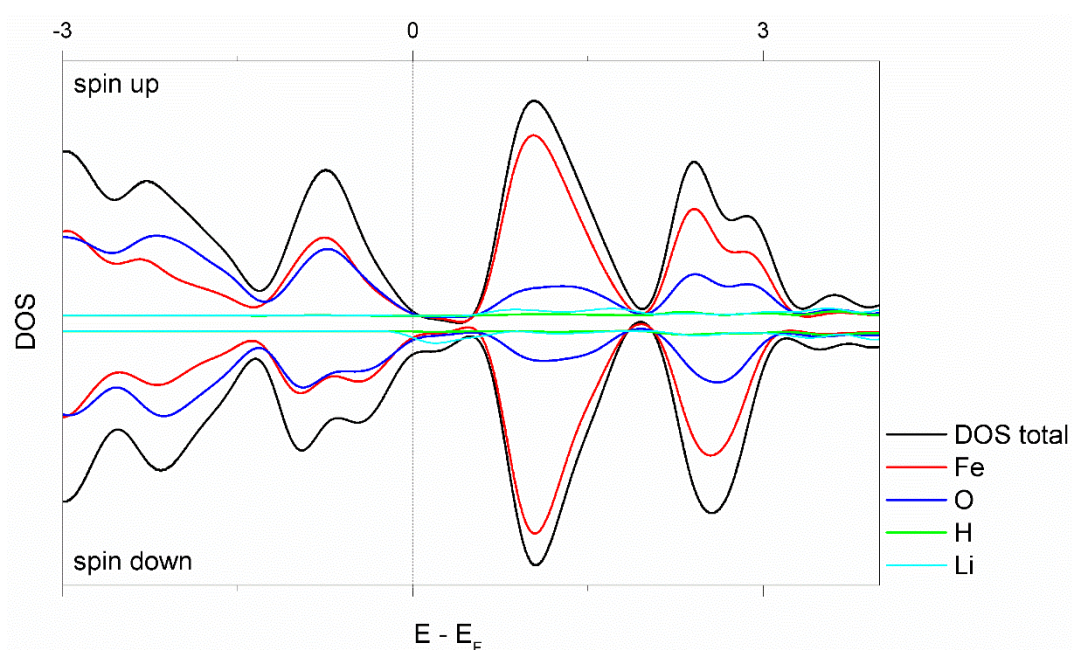


Figura 5.11 *DOS* sobre os átomos do sistema β -FeOOH...Li.

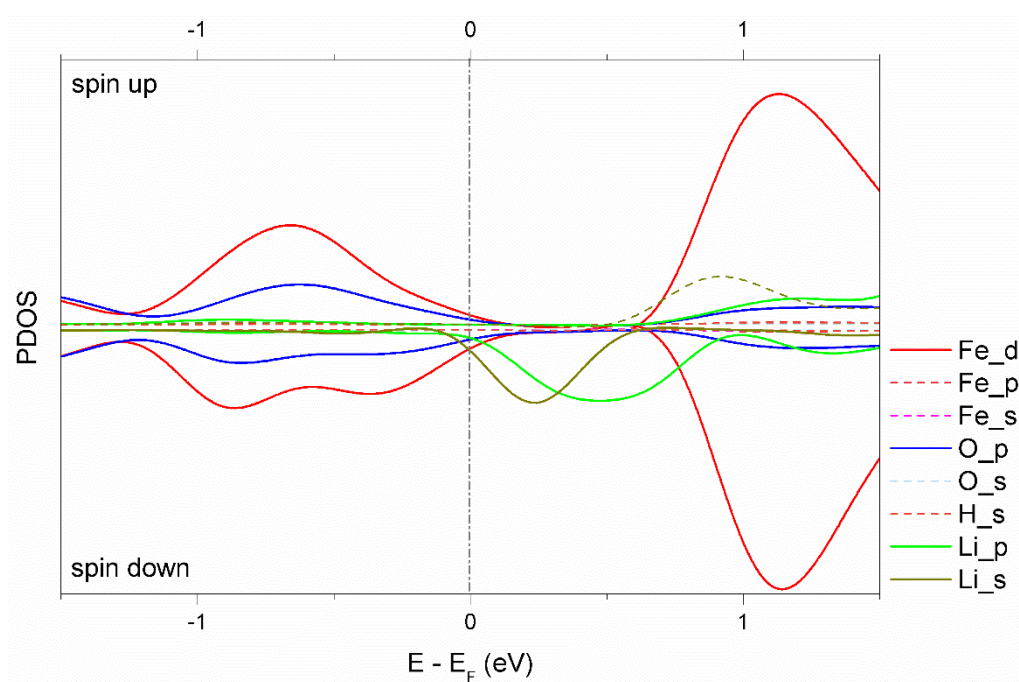
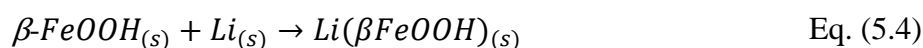


Figura 5.12 *PDOS* sobre os orbitais do sistema β -FeOOH...Li.

Estimamos o potencial de oxirredução da akaganeita através da aplicação do formalismo matemático apresentado na seção de metodologia nas equações 5.1 e 5.2. Assim, os valores de energia livre foram estimados em kcal mol^{-1} como segue: $\Delta G^{\text{aka+Li}}$ igual a -13,18,

ΔG^{aka} igual a $-137,5$ (eq. 5.3); utilizamos a aproximação $\Delta G^{\text{Li}} \approx E^{\text{ionização}}$ igual a $124,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [217]. O potencial padrão do eletrodo de hidrogênio (ΔSHE) [218] tem o valor de $-102,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Portanto, a energia livre total do processo de oxirredução calculada a partir da equação de Nernst (ΔG^{redox}) é de $-35,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. E o potencial de oxirredução (E^0_{redox}) foi estimado em $1,53 \text{ V}$ em relação ao SHE. Para o cálculo da diferença de potencial eletroquímico tomando como referência o Li/Li^+ , foi realizado o cálculo do lítio sólido, seguindo a equação química (Eq. 5.4):



O valor estimado para essa diferença foi de $-1,0 \text{ V}$.

A partir desses resultados, elaboramos outros modelos para o sistema LiFeOOH , conforme ilustrado na Figura 5.13. Alteramos a posição do Li atômico, a energia de corte e a malha de pontos k , afim de refinar os dados de potencial de oxirredução para o sistema. A tabela 5.6 apresenta a estimativa de potencial redox dos diferentes modelos do sistema LiFeOOH . O sistema (M0) foi calculado e descrito anteriormente, em nível teórico de 60 Ry de energia de corte e malha de pontos $k \ 2 \times 2 \times 4$.

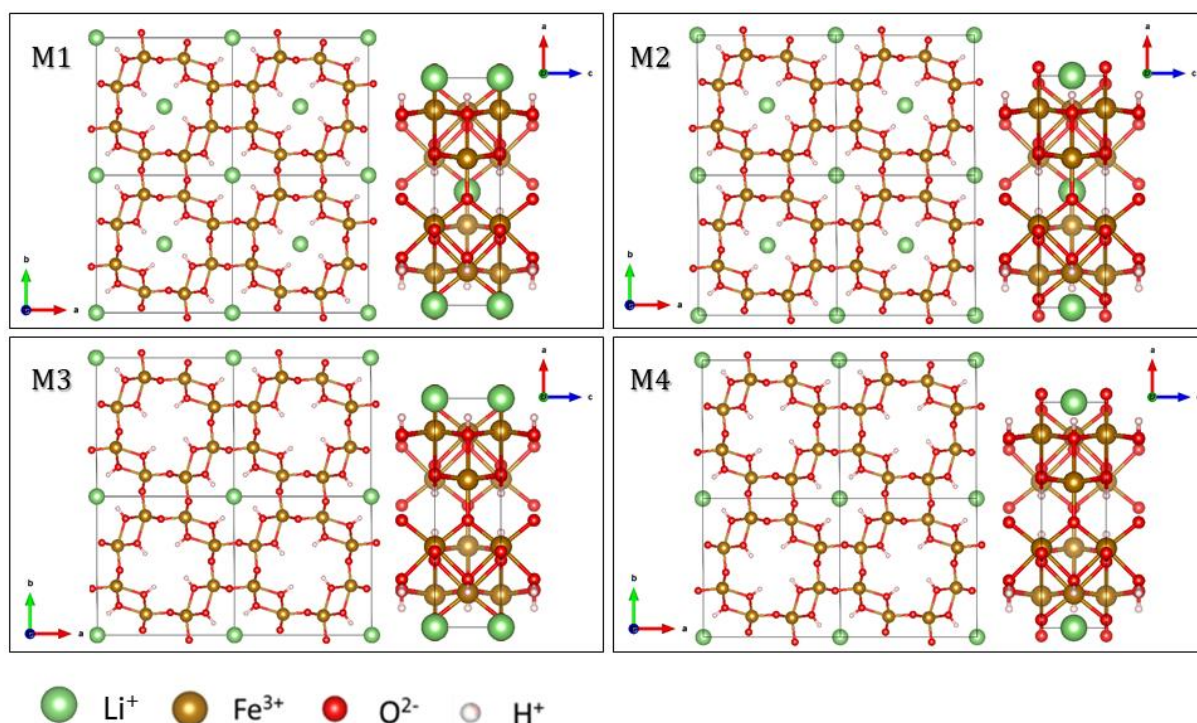


Figura 5.13 Modelos do sistema LiFeOOH . Todos os modelos foram calculados com E_{cut} de 100 Ry e malha de pontos $k \ 4 \times 4 \times 8$. M1 e M2 estão plenamente preenchidos com Li atômico.

Tabela 5.6: Potencial de oxirredução do sistema LiFeOOH em diferentes níveis teóricos. M(0) refere-se ao modelo contendo somente um Li no centro da cavidade em nível teórico 60/2x2x4. (M1) e (M3) possuem dois átomos de Li. (M2) e (M4) são modelos contendo um átomo de Li.

SISTEMAS	Nível teórico		ΔE , Ry	$^*\Delta G^{\text{aka_ion}}$	$^*\Delta G^{\text{aka}}$	$^*\Delta G^{\text{redox}}$	ΔE^0 , V
	Ecut, Ry	Malha k					
AKA	60/600	2x2x4					
1_Li	60/600	2x2x4					
AKA	100/1000	4x4x8					
1_Li	100/1000	4x4x8					
Li_AKA (M0)	60/600	2x2x4	-0,02	-6,12	-130,40	-28,24	1,224
Li_AKA (M1)	100/1000	4x4x8	-0,04	-11,70	-260,26	-55,94	1,213
Li_AKA (M2)	100/1000	4x4x8	0,03	8,43	-240,13	-35,81	0,776
Li_AKA (M3)	100/1000	4x4x8	-0,02	-5,94	-130,22	-28,06	1,217
Li_AKA (M4)	100/1000	4x4x8	0,04	14,02	-110,26	-8,10	0,351

* Energias em kcal mol⁻¹

Através dos dados tabulados é possível inferir que a akaganeita possui ambientes químicos distintos para a inserção dos íons Li⁺. Destacamos os sistemas M1, M2 e M4, os quais apresentam valores de potencial redox completamente diferentes. A medida que aumenta a saturação das cavidades da akaganeita, ou seja, o preenchimento com Li atômico dos canais estruturais promove um aumento de E⁰ do sistema. Considerando a diferença de energia entre os modelos M1 e M2, tem-se um valor de 20 kcal mol⁻¹, o que nos permite reiterar a possibilidade de ambientes químicos distintos para o Li⁺.

A tabela 5.7 apresenta a diferença de potencial eletroquímico médio para diferentes materiais catódicos. Os sulfatos, silicatos e outros poliânions utilizados na comparação de dados, são destacados como materiais catódicos mais eficientes, e que apresentam voltagens mais próximas da referência de LiCoO₂. Esta característica é desejável em eletrodos catódicos para uso em baterias de Li.

De acordo com a abordagem utilizada, ao colocar o átomo de lítio no centro da cavidade da akaganeita, o elétron do lítio é transferido para a estrutura da β -FeOOH. Assim, com base nos cálculos PW91/ondas planas, esse processo de transferência leva a diminuição da magnetização absoluta da ordem de 0,5 magneton de Bohr. A estrutura passa a ter, em princípio, íons Fe(II).

A estimativa da energia total do estado eletrônico fundamental da akaganeita carregada negativamente não é uma tarefa fácil de ser obtido. Trata-se de um sistema que passa a ter valência mista, sendo que a célula unitária apresenta 4 átomos de ferro não equivalentes. Testes foram realizados para obter a melhor combinação em relação a magnetização. Dependendo da combinação inicial, o cálculo SCF converge para diferentes estados eletrônicos com variação da energia total de até 60 kcal mol⁻¹.

De acordo com Rösch *et al.*^[219] o cálculo DFT de sólidos com valência mista é ainda uma tarefa árdua. A metodologia de onda planas para resolver as equações de Kohn-Sham tem a tendência de permitir que os elétrons fiquem distribuídos nos vários centros. Provavelmente, neste caso, a utilização de uma metodologia baseada em um conjunto de funções de base localizadas (do tipo *Gaussian* ou *Slater*) poderia levar a resultados melhores.

Para excluir qualquer problema em relação a referência, refizemos os mesmos cálculos para o sódio e obtivemos o valor de 1,19V em relação a SHE. O valor para $\Delta G^{\text{aka+Na}}$ foi estimado em -11,3 kcal mol⁻¹ e o valor de ΔG^{aka} igual a -129,6 kcal mol⁻¹. Este valor independe do íon metálico utilizado e deve ser comparado ao valor estimado de -134,5 kcal mol⁻¹ utilizando o lítio. Este fato evidencia que há uma dificuldade de se obter o estado eletrônico fundamental adequado para o cálculo da M(β -FeOOH).

Um outro aspecto que merece atenção, é o efeito do solvente. Certamente, o solvente deve preencher a cavidade e blindar o íon Li⁺ em relação a estrutura do sólido. Este fator foi totalmente desprezado em nossa abordagem e deverá ser alvo de mais estudo em trabalhos futuros.

Tabela 5.7: Estimativa de voltagem média da akaganeita e outros materiais catódicos.

Cátodo	Voltagem, E_{redox} (V x Li/Li ⁺)	Nível de cálculo	Referência
β -FeOOH	-1,0	<i>GGA</i>	Este trabalho
β -FeOOH	1,5	-	Experimental ^[46]
LiCoO ₂	3,9	-	Experimental ^[220]
LiFeSO ₄ F	3,6	-	Experimental ^[221]
Li ₂ FeSiO ₄	2,6	<i>GGA</i>	<i>DFT</i> ^[222]
Li ₂ FeSiO ₄	3,3	<i>GGA+U</i>	<i>DFT</i> ^[222]
Li ₂ (Fe,Mn)SiO ₄	3,1	-	Experimental ^[223]

Sob a ótica experimental, há investigações que combinam a akaganeita com outros materiais, como por exemplo nanotubos de carbono^[211], o que confere ao eletrodo compósito

uma melhor performance eletroquímica, no que diz respeito aos parâmetros de capacidade de descarga e densidade de energia do material.

5.5 CONCLUSÕES GERAIS

Akaganeita é um polimorfo do oxohidróxido de ferro (III), fase β , possui estrutura tetragonal com arranjo monoclínico e ocupação fracionada. Caracteriza-se por duplas cadeias de octaedros ligados através da espécie química FeOOH, que formam um grande canal ao longo do eixo c , onde $2/3$ das posições atômicas podem ser ocupadas por átomos de cloro ou por moléculas de água. Estes canais fazem da akaganeita um material interessante para aplicações tecnológicas em dispositivos eletroquímicos. Nossa investigação está orientada para o estudo *ab initio* da inserção de íons na cavidade presente na estrutura do sólido, e simulação do potencial químico originado pelo gradiente eletroquímico do sistema.

Cálculos *DFT*/ondas planas foram realizados para uma descrição adequada de propriedades estruturais do *bulk*, e mostraram significativa concordância dos modelos elaborados neste trabalho com os parâmetros cristalográficos experimentais. As propriedades eletrônicas foram computadas através da *DOS/PDOS* do sistema modelado, e indicaram contribuição efetiva no nível de valência dos orbitais $3d$ do ferro e $2p$ do oxigênio. A estrutura de bandas de energia do sólido apresenta um *gap* subestimado, característico de nível teórico *GGA* utilizado neste estudo.

A análise *QTAIM* mostrou a natureza das ligações químicas deste sistema, caracterizando o sólido como um sistema predominantemente iônico, e mostrando que a retirada de cloreto do sistema não promove alterações significativas na estrutura da cavidade e nem na sua estrutura de valência. Do ponto de vista eletroquímico, a inserção de íons Li na estrutura da akaganeita nos permitiu estudar a reação catódica, mostrando que o Li sofre oxidação, promovendo elétrons através da redução dos sítios de Fe presentes em β -FeOOH.

CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVA

6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

É notória a produção científica sobre os sistemas óxidos de manganês em diversas aplicações tecnológicas, dadas as suas propriedades estruturais, magnéticas, eletrônicas e a capacidade de adsorção química para remoção de contaminantes em ambientes aquáticos. Por outro lado, os modelos teóricos existentes destes importantes sistemas apresentam limitações, para explicar satisfatoriamente os mecanismos da reatividade química da hausmanita (Mn_3O_4) para adsorção de íons tóxicos na presença de água tais como arsênio, cádmio, chumbo, níquel, cobalto dentre outros metais pesados.

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos leves, finos e flexíveis é uma tecnologia emergente e promissora para a próxima geração de dispositivos optoeletrônicos, com amplas aplicações em circuitos eletrônicos inteligentes, *chips* de memória, dispositivos portáteis, e baterias de íons lítio (*LIBs*). Comparando o grafite tradicionalmente usado, que tem uma capacidade teórica de 372 mAh g^{-1} , os óxidos de metal de transição, apresentam capacidade específica de cerca de 1000 mAh g^{-1} , ou seja, quase três vezes a capacidade do grafite.

Nesta tese de doutorado, realizamos cálculos *ab initio* para estabelecer modelos que descrevam adequadamente os sistemas sólidos sob investigação. O nosso estudo abordou dois sólidos cristalinos: hausmanita e akaganeita. O primeiro consiste em um óxido de manganês com estrutura do tipo espinélio, cuja principal característica é a presença de sítios metálicos com valência mista, ocupando diferentes ambientes químicos ($\text{Mn}_{\text{Td}}^{2+}$ e $\text{Mn}_{\text{Oh}}^{3+}$). A akaganeita é um polimorfo, fase β do oxohidróxido de ferro (III), e caracteriza-se por apresentar em sua estrutura cristalina, cavidades ou canais capazes de acomodar espécies químicas com diâmetro de até 5\AA .

A metodologia *DFT*/ondas planas foi utilizada para descrever as propriedades estruturais, eletrônicas e locais do *bulk* da hausmanita. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede cristalina e distâncias interatômicas estão em concordância com os dados experimentais. As propriedades eletrônicas calculadas *DOS/PDOS* indicaram a contribuição dos orbitais $3d$

dos cátions Mn^{2+} e Mn^{3+} , e elétrons $2p$ do oxigênio, onde inferimos uma possível transferência de carga no sólido. O valor de *band gap* calculado está subestimado em relação aos dados experimentais, mas dentro do esperado em função do uso de funcional de *XC GGA/PBE*, embora se tenha verificado comportamento semicondutor para a hausmanita.

A natureza das ligações químicas do sólido foi compreendida a luz da análise topológica *QTAIM* e *ELF*, sendo caracterizadas como interações predominantemente iônicas. Não foram encontrados pontos críticos de ligação para Mn...Mn.

Também foi realizado estudo da energia das superfícies de clivagem da hausmanita, o qual apontou o plano (001) como superfície de menor energia, reiterando dados reportados na literatura. Teste de espessura do *slab* foi feito na superfície (001), sendo o modelo com 4 camadas atômicas escolhido para o estudo de adsorção de H_2O , $As(OH)_3$ e $AsO(OH)_3$. Esta clivagem forma superfícies assimétricas as quais expõem os cátions Mn_{Td}^{2+} , Mn_{Oh}^{3+} e O^{2-} .

No estudo de adsorção de espécies inorgânicas verificamos que a água prefere conectar-se a superfície da hausmanita pelo mecanismo molecular, apresentando energia de adsorção de $-16,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ na superfície (001), cerca de 5 kcal mol^{-1} mais estável em relação ao processo dissociativo. Fatores geométricos e eletrônicos contribuem para que a adsorção aconteça de maneira mais estável em sítios de Mn_{Td}^{2+} . Além disso, o modelo de adsorção de monocamada de água cobrindo a superfície de Mn_3O_4 , reitera a possibilidade de equilíbrio químico entre os mecanismos molecular e dissociativo neste sólido.

Na adsorção de $As(OH)_3$ e $AsO(OH)_3$, os resultados indicaram que o arsenito molecular liga-se à superfície da hausmanita em uma configuração monodentada mononuclear ($-34,2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Por outro lado, as espécies carregadas $H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$ derivadas do arsenato formam complexos bidentado binucleares, com energia de adsorção estimada em $-40,6$ e $-29,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Neste estudo, ambos os cátions Mn apresentam propriedades de sítios ácidos de Lewis. Destacamos que Mn_{Td} apresenta caráter mais ácido que o Mn_{Oh} , visto que as energias de adsorção nesses sítios tetraédricos são mais estáveis que os octaédricos. Na presença de água, estes sistemas de adsorção obtiveram maior estabilidade termodinâmica, o que mostra com mais clareza a influência da água no processo de oxidação de arsenito, convertendo-o em arsenato.

Com base nestes estudos de adsorção, e considerando que a água tem função importante na reatividade química da hausmanita, propusemos um mecanismo de oxidação de As^{3+} em As^{5+} através da redução de Mn^{3+} em Mn^{2+} presentes na superfície de Mn_3O_4 , utilizando a metodologia *NEB*. Os dados sugerem que o processo de oxirredução ocorre em 3 etapas na superfície: dissociação da água, desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$, e oxidação de As^{3+} . As energias estimadas em kcal mol^{-1} como barreira de reação de oxirredução, considerando a etapa de dissociação da água, é 15,5. Na etapa de desprotonação de $\text{As}(\text{OH})_3$, caracterizamos 2 estados de transição, com energia de barreira de 7,3 kcal mol^{-1} e 14,8 kcal mol^{-1} . No processo de oxirredução, também estimamos dois intermediários de transição, com 33 kcal mol^{-1} para o TS1, e 30 kcal mol^{-1} para TS2. Esta última etapa é caracterizada pela formação de complexo bidentado binuclear na superfície de hausmanita. Os óxidos de ferro têm sido considerados candidatos promissores para a nova geração de materiais eletroquímicos, devido à sua alta capacidade, recursos naturais abundantes, não toxicidade e baixo custo. Os sólidos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 são os dois tipos de óxidos de ferro mais estudados. Além destas composições, a akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) também é considerada como um potencial material catódico para *LIBs*, visto que difere de todos os outros óxidos e hidróxidos de ferro em que os íons são dispostos em uma rede cúbica de corpo centrado. Sua estrutura é menos densa que as fases α e $\gamma\text{-FeOOH}$, o que a torna favorável à difusão de Li^+ e outros cátions.

A estrutura periódica da akaganeita apresenta ocupação fracionada de átomos no sólido, o que confere uma desordem atômica na simulação do *bulk*. Tal característica limita significativamente a simulação computacional do sistema, visto que há carência de fundamentos teóricos e metodológicos para um tratamento quântico adequado dessas composições químicas. Diante dessa complexidade, elaboramos dois modelos simplificados da akaganeita, e realizamos testes de parâmetros iniciais para formalizar um protocolo de cálculo.

Os parâmetros estruturais de célula unitária e comprimento de ligação dos dois modelos apresentaram bom acordo com os dados experimentais. Propriedades eletrônicas (*DOS/PDOS*) para os dois modelos indicaram a participação dos orbitais *3d* do ferro e orbitais *2p* do oxigênio. A estrutura de bandas de energia do sólido apresentou *gap* subestimado, característico da aproximação *DFT/GGA*. A natureza das ligações químicas (*QTAIM* e *ELF*) deste sólido é predominantemente iônica. Sob a ótica das propriedades eletroquímicas, a

inserção de íon Li^+ no canal estrutural da akaganeita nos permitiu estudar o processo de oxirredução do sistema $\beta\text{-FeOOH}$.

A reação catódica é caracterizada pela formação do complexo FeOOH:Li , onde a redução de Fe^{3+} promove a oxidação de Li atômico em Li^+ . O potencial de oxirredução para este sistema foi estimado em 0,77 V, considerando o eletrodo padrão de hidrogênio, sendo necessário uma aproximação mais acurada com os dados experimentais disponíveis (da ordem de 0,3 V) para a akaganeita.

6.2 PERSPECTIVAS

As perspectivas deste trabalho consistem em estudos de adsorção de moléculas de água sobre outras superfícies da hausmanita, visto que a clivagem pode ocorrer em outras orientações cristalográficas como mostrado no estudo de superfícies. Refazer a investigação de adsorção de outras espécies de arsênio e outros metais considerados igualmente tóxicos em ambientes aquáticos. Além disso, um estudo de construção de *Wulff* destas superfícies de clivagem se faz necessário, vislumbrando desenvolver modelos que reproduzam os dados experimentais com maior clareza.

A importância da água permitindo que o mecanismo de oxidação do As(III) ocorra com barreiras de energia menores ficou evidente. Novos materiais baseados na hausmanita podem ser desenvolvidos para aumentar a área superficial ativa e na adsorção e imobilização do As(V). A formação de interfaces (hematita/hausmanita) é uma alternativa interessante, pois foi demonstrado que a hematita é um excelente adsorvente para o arsenato.

Os óxidos metálicos também são passíveis de formação de vacâncias de oxigênio na estrutura dos sólidos, o que nos permite investigar outros mecanismos factíveis de oxidação de arsênio, simulando a aproximação das moléculas sobre os diferentes sítios metálicos para avaliar a reconstrução e estabilidade química da superfície, bem como a especiação química energeticamente mais favorável.

Para o sistema akaganeita cálculos *DFT+U* são necessários vislumbrando uma melhor descrição eletrônica dos modelos, consistentes com os dados experimentais. A inserção de outros íons (cátions e/ou ânions) também é necessária para simular as reações catódicas e

anódicas deste sistema, visando elaborar uma série eletroquímica de potenciais de oxirredução. A compreensão do mecanismo de difusão iônica no canal da akaganeita é outra investigação possível e necessária para descrição mais acurada de sistemas eletroquímicos com aplicações em *LIBs*. Modelos teóricos que permitam o cálculo do potencial eletroquímico do cátodo e também dos parâmetros relacionados a difusão de íons e o seu carregamento no material são de fundamental importância.

Por fim, processos que envolvem a transferência de elétrons tem um papel importante no entendimento de fenômenos relacionados ao meio ambiente, na busca de processos e materiais mais eficientes na imobilização de íons e na produção de energia. Cálculos de estrutura eletrônica utilizando-se modelos realistas de sistemas reais combinados com técnicas experimentais sofisticadas são uma estratégia capaz de promover o entendimento de intrincados e complexos problemas químicos com repercussão podendo levar a inovação tecnológica.

REFERÊNCIAS

- [1] Atkins, P. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. Oxford University Press, USA, 2010.
- [2] Cox, P. A. **Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties**. Oxford university press, 2010.
- [3] Keramidas, V. G.; Deangelis, B. A.; White, W. B. Vibrational spectra of spinels with cation ordering on the octahedral sites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 233-245, 1975.
- [4] Feng, X. H.; Zhai, L. M.; Tan, W. F.; Liu, F.; He, J. Z. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. **Environmental Pollution**, v. 147, n. 2, p. 366-373, 2007.
- [5] Zhai, Y.; Zhai, J.; Zhou, M.; Dong, S. Ordered magnetic core-manganese oxide shell nanostructures and their application in water treatment. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 38, p. 7030-7035, 2009.
- [6] Reddy, M. V.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. **Chemical reviews**, v. 113, n. 7, p. 5364-5457, 2013.
- [7] Silva, G. C.; Almeida, F. S.; Dantas, M. S. S.; Ferreira, A. M.; Ciminelli, V. S. Raman and IR spectroscopic investigation of As adsorbed on Mn₃O₄ magnetic composites. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 100, p. 161-165, 2013.
- [8] Chen, H.; He, J. Facile Synthesis of Monodisperse Manganese Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 45, p. 17540-17545, 2008.
- [9] Chen, H.; Chu, P. K.; He, J.; Hu, T.; Yang, M. Porous magnetic manganese oxide nanostructures: Synthesis and their application in water treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, n. 1, p. 68-74, 2011.
- [10] Heitmann, A.; Silva, G.; Paiva, P.; Ferreira, A. Synthesis and characterization of a magnetic nanostructured composite containing manganese oxide for removal of Cd (II) from aqueous medium. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 429-435, 2014.

- [11] Silva, G. C.; Ciminelli, V. S. T.; Ferreira, A. M.; Pissolati, N. C.; Paiva, P. R. P.; López, J. L. A facile synthesis of Mn_3O_4/Fe_3O_4 superparamagnetic nanocomposites by chemical precipitation: Characterization and application in dye degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 544-551, 2014.
- [12] Grundy, A. N.; Hallstedt, B.; Gauckler, L. J. Assessment of the Mn-O system. **Journal of phase equilibria**, v. 24, n. 1, p. 21-39, 2003.
- [13] Darul, J.; Lathe, C.; Piszora, P. Mn_3O_4 under High Pressure and Temperature: Thermal Stability, Polymorphism, and Elastic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 45, p. 23487-23494, 2013.
- [14] Jha, A.; Thapa, R.; Chattopadhyay, K. K. Structural transformation from Mn_3O_4 nanorods to nanoparticles and band gap tuning via Zn doping. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 3, p. 813-819, 2012.
- [15] Hosny, N. M.; Dahshan, A. Facile synthesis and optical band gap calculation of Mn_3O_4 nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, n. 2, p. 637-643, 2012.
- [16] Dubal, D. P.; Dhawale, D. S.; Salunkhe, R. R.; Fulari, V. J.; Lokhande, C. D. Chemical synthesis and characterization of Mn_3O_4 thin films for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1-2, p. 166-170, 2010.
- [17] Julien, C.; Massot, M.; Poinignon, C. Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 689-700, 2004.
- [18] Li, W. Y.; Chen, Q. L. In *Density Functional Theory Study of Oxygen Carrier Mn_3O_4 (001) Surface Reaction with CO*, Advanced Materials Research, Trans Tech Publ: 2012; pp 81-87.
- [19] Bayer, V.; Podloucky, R.; Franchini, C.; Allegretti, F.; Xu, B.; Parteder, G.; Ramsey, M. G.; Surnev, S.; Netzer, F. P. Formation of Formation of Mn_3O_4 (001) on MnO (001): Surface and interface structural stability. **Physical Review B**, v. 76, n. 16, p. 165428, 2007.
- [20] Spooner, F. J.; Vernon, M. W. The growth and perfection of epitaxial Mn_3O_4 . **Journal of Materials Science**, v. 5, n. 9, p. 731-735, 1970.
- [21] Fang, D.; He, F.; Li, D.; Xie, J. First principles and experimental study of NH_3 adsorptions on MnOx surface. **Applied Surface Science**, v. 285, Part B, p. 215-219, 2013.

- [22] Liu, Y.; Yu, L.; Sun, M.; Diao, G.; Lan, B.; Cheng, G. A theoretical investigation of the alpha-MnO₂ (110) surface. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1031, p. 1-6, 2014.
- [23] Jiuhui, Q. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 1, p. 1-13, 2008.
- [24] Mohan, D.; Pittman, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. **Journal of hazardous materials**, v. 142, n. 1, p. 1-53, 2007.
- [25] Lata, S.; Samadder, S. R. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 387-406, 2016.
- [26] Kapaj, S.; Peterson, H.; Liber, K.; Bhattacharya, P. Human health effects from chronic arsenic poisoning—a review. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 41, n. 10, p. 2399-2428, 2006.
- [27] Bissen, M.; Frimmel, F. H. Arsenic — a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, v. 31, n. 1, p. 9-18, 2003.
- [28] Garcia, S.; Sardar, S.; Maldonado, S.; Garcia, V.; Tamez, C.; Parsons, J. G. Study of As(III) and As(V) oxoanion adsorption onto single and mixed ferrite and hausmannite nanomaterials. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 52-60, 2014.
- [29] Weckler, B.; Lutz, H. D. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganéite (β), lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ). **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 8–9, p. 531-544, 1998.
- [30] Mohapatra, M.; Anand, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 8, 2010.
- [31] Tholkappiyan, R.; Naveen, A. N.; Vishista, K.; Hamed, F. Investigation on the electrochemical performance of hausmannite Mn₃O₄ nanoparticles by ultrasonic irradiation assisted co-precipitation method for supercapacitor electrodes. **Journal of Taibah University for Science**, v. 12, n. 5, p. 669-677, 2018.
- [32] Mendelovici, E.; Sagarzazu, A. Thermal synthesis of hausmanite via manganese alkoxide. **Thermochimica Acta**, v. 133, p. 93-100, 1988.

- [33] Rani, B. J.; Ravina, M.; Ravi, G.; Ravichandran, S.; Ganesh, V.; Yuvakkumar, R. Synthesis and characterization of hausmannite (Mn_3O_4) nanostructures. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 28-36, 2018.
- [34] Apte, S. K.; Naik, S. D.; Sonawane, R. S.; Kale, B. B.; Pavaskar, N.; Mandale, A. B.; Das, B. K. Nanosize Mn_3O_4 (Hausmannite) by microwave irradiation method. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 3, p. 647-654, 2006.
- [35] Post, J. E.; Heaney, P. J.; Dreele, R. B. V.; Hanson, J. C. Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite. **American Mineralogist**, v. 88, n. 5-6, p. 782-788, 2003.
- [36] Post, J. E.; Buchwald, V. F. Crystal structure refinement of akaganeite. **American Mineralogist**, v. 76, n. 1-2, p. 272-277, 1991.
- [37] Manceau, A.; Drits, V. Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by EXAFS spectroscopy. **Clay minerals**, v. 28, p. 165-165, 1993.
- [38] Schwertmann, U.; Friedl, J.; Stanjek, H. From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 209, n. 1, p. 215-223, 1999.
- [39] Cornell, R. M.; Schwertmann, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.
- [40] Parameshwari, R.; Priyadarshini, P.; Chandrasekaran, G. Optimization, structural, spectroscopic and magnetic studies on stable akaganeite nanoparticles via co-precipitation method. **American Journal of Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 18-25, 2011.
- [41] Garcia, K.; Morales, A.; Barrero, C.; Arroyave, C.; Greneche, J. Magnetic and crystal structure refinement in akaganeite nanoparticle. **Physica B: Condensed Matter**, v. 354, n. 1, p. 187-190, 2004.
- [42] Liu, C.; Li, F.; Ma, L.-P.; Cheng, H.-M. Advanced Materials for Energy Storage. **Advanced Materials**, v. 22, n. 8, p. E28-E62, 2010.
- [43] Yuan, C.; Wu, H. B.; Xie, Y.; Lou, X. W. Mixed Transition-Metal Oxides: Design, Synthesis, and Energy-Related Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 6, p. 1488-1504, 2014.
- [44] Goodenough, J. B.; Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 4, p. 1167-1176, 2013.

- [45] Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nat Mater**, v. 7, n. 11, p. 845-854, 2008.
- [46] Chen, L.-F.; Yu, Z.-Y.; Wang, J.-J.; Li, Q.-X.; Tan, Z.-Q.; Zhu, Y.-W.; Yu, S.-H. Metal-like fluorine-doped β -FeOOH nanorods grown on carbon cloth for scalable high-performance supercapacitors. **Nano Energy**, v. 11, p. 119-128, 2015.
- [47] Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 797-828, 2012.
- [48] Amine, K.; Yasuda, H.; Yamachi, M. β -FeOOH, a new positive electrode material for lithium secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 81-82, p. 221-223, 1999.
- [49] Cai, J.; Liu, J.; Gao, Z.; Navrotsky, A.; Suib, S. L. Synthesis and Anion Exchange of Tunnel Structure Akaganeite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4595-4602, 2001.
- [50] Richmond, W. R.; Hockridge, J. G.; Loan, M.; Parkinson, G. M. A New Iron Oxyhydroxide Phase: The Molybdate-Substituted Analogue of Akaganéite. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 17, p. 3203-3205, 2004.
- [51] Peng, S.; Yu, L.; Sun, M.; Cheng, G.; Lin, T.; Mo, Y.; Li, Z. Bunched akaganeite nanorod arrays: Preparation and high-performance for flexible lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 296, p. 237-244, 2015.
- [52] Martin, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. Cambridge university press, 2004.
- [53] Morgon, N. H.; Coutinho, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. Editora Livraria da Física, 2007.
- [54] van Santen, R. A.; Sautet, P. **Computational Methods in Catalysis and Materials Science**. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009.
- [55] Viana, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. 2004.
- [56] Szabo, A.; Ostlund, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. Courier Corporation, 1989.
- [57] Duarte, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: Formalismo e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 24, n. 4, p. 501-508, 2001.
- [58] Slater, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Physical Review**, v. 81, n. 3, p. 385, 1951.

- [59] Parr, R.; Yang, W. **DFT of atoms and molecules**. Oxford university press, 1989.
- [60] de Lima, G. F. Reatividade química da superfície da calcopirita e mecanismo de separação da mistura etanol-água em metal-organic frameworks. 2013.
- [61] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. **Física do estado sólido**. Cengage Learning, 2011.
- [62] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual density functional theory. **Chemical reviews**, v. 103, n. 5, p. 1793-1874, 2003.
- [63] Thomas, L. H. In *The calculation of atomic fields*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press: 1927; pp 542-548.
- [64] Fermi, E. Statistical method to determine some properties of atoms. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, v. 6, p. 602-607, 1927.
- [65] Dirac, P. A. In *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press: 1930; pp 376-385.
- [66] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [67] Chermette, H. Density functional theory: a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. **Coordination chemistry reviews**, v. 178, p. 699-721, 1998.
- [68] Cramer, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. 2004.
- [69] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [70] Levy, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 76, n. 12, p. 6062-6065, 1979.
- [71] Capelle, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, 2006.
- [72] Köster, A. M.; Reveles, J. U.; del Campo, J. M. Calculation of exchange-correlation potentials with auxiliary function densities. **The Journal of chemical physics**, v. 121, n. 8, p. 3417-3424, 2004.
- [73] Becke, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of chemical physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.

- [74] Gunnarsson, O.; Lundqvist, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. **Physical Review B**, v. 13, n. 10, p. 4274-4298, 1976.
- [75] Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- [76] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.
- [77] Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Zupan, A.; Burke, K. Nonlocality of the density functional for exchange and correlation: Physical origins and chemical consequences. **The Journal of chemical physics**, v. 108, n. 4, p. 1522-1531, 1998.
- [78] Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. **The Journal of chemical physics**, v. 110, n. 11, p. 5029-5036, 1999.
- [79] Boese, A. D.; Handy, N. C. A new parametrization of exchange–correlation generalized gradient approximation functionals. **The Journal of chemical physics**, v. 114, n. 13, p. 5497-5503, 2001.
- [80] Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992.
- [81] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- [82] Perdew, J. P.; Chevary, J.; Vosko, S.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D.; Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992.
- [83] Perdew, J. P.; Chevary, J.; Vosko, S.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D.; Fiolhais, C. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 48, n. 7, p. 4978, 1993.
- [84] Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. Generalized gradient approximation for the exchange–correlation hole of a many-electron system. **Physical Review B**, v. 54, n. 23, p. 16533, 1996.

- [85] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. **Physical review letters**, v. 78, n. 7, p. 1396-1396, 1997.
- [86] Ernzerhof, M.; Perdew, J. P. Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole. **The Journal of chemical physics**, v. 109, n. 9, p. 3313-3320, 1998.
- [87] Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. Erratum: Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system [Phys. Rev. B 54, 16 533 (1996)]. **Physical Review B**, v. 57, n. 23, p. 14999, 1998.
- [88] Kittel, C.; Fong, C.-y. **Quantum theory of solids**. Wiley New York, 1963.
- [89] Kaxiras, E. **Atomic and electronic structure of solids**. Cambridge University Press, 2003.
- [90] Singh, D. J.; Nordstrom, L. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method**. Springer Science & Business Media, 2006.
- [91] Evarestov, R. A. **Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals**. Springer Science & Business Media, 2007.
- [92] Marsman, M. Periodic Systems, Plane Waves, the PAW Method, and Hybrid Functionals. **Computational Methods in Catalysis and Materials Science: An Introduction for Scientists and Engineers**, p. 61-76, 2009.
- [93] Bachelet, G.; Hamann, D.; Schlüter, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B**, v. 26, n. 8, p. 4199, 1982.
- [94] Hamann, D.; Schlüter, M.; Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical review letters**, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- [95] Kerker, G. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, n. 9, p. L189, 1980.
- [96] Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **The Journal of chemical physics**, v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985.
- [97] Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. **The Journal of chemical physics**, v. 82, n. 1, p. 284-298, 1985.

- [98] Soares Júnior, A. L. Propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas da bornita, covelita e calcocita e de suas superfícies: um estudo DFT. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- [99] Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- [100] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.
- [101] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- [102] Slater, J. C. Wave Functions in a Periodic Potential. **Physical Review**, v. 51, n. 10, p. 846-851, 1937.
- [103] Blöchl, P. E.; Först, C. J.; Schimpl, J. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. **Bulletin of Materials Science**, v. 26, n. 1, p. 33-41, 2003.
- [104] Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 59, n. 3, p. 1758-1775, 1999.
- [105] Jiří, K.; David, R. B.; Angelos, M. A critical assessment of theoretical methods for finding reaction pathways and transition states of surface processes. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 7, p. 074203, 2010.
- [106] Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 22, p. 9901-9904, 2000.
- [107] Sheppard, D.; Terrell, R.; Henkelman, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 13, p. 134106, 2008.
- [108] Qian, G.-R.; Dong, X.; Zhou, X.-F.; Tian, Y.; Oganov, A. R.; Wang, H.-T. Variable cell nudged elastic band method for studying solid–solid structural phase transitions. **Computer Physics Communications**, v. 184, n. 9, p. 2111-2118, 2013.
- [109] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics: Condensed matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

- [110] Al Sagheer, F. A.; Hasan, M. A.; Pasupulety, L.; Zaki, M. I. Low-temperature Synthesis of Hausmannite Mn₃O₄. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, n. 3, p. 209-211, 1999.
- [111] Augustin, M.; Fenske, D.; Bardenhagen, I.; Westphal, A.; Knipper, M.; Plaggenborg, T.; Kolny-Olesiak, J.; Parisi, J. Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence. **Beilstein journal of nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 47-59, 2015.
- [112] Han, Y.-F.; Ramesh, K.; Chen, L.; Widjaja, E.; Chilukoti, S.; Chen, F. Observation of the reversible phase-transformation of α -Mn₂O₃ nanocrystals during the catalytic combustion of methane by in situ Raman spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 2830-2833, 2007.
- [113] Feitknecht, W.; Marti, W. Über die Oxydation von Mangan (II)-hydroxyd mit molekularem Sauerstoff. **Helvetica chimica acta**, v. 28, n. 1, p. 129-148, 1945.
- [114] Bricker, O. Some stability relations in system Mn-O₂-H₂O at 25 degrees and 1 atmosphere total pressure. **American Mineralogist**, v. 50, n. 9, p. 1296-&, 1965.
- [115] Aminoff, G. XXVIII. Über die Kristallstruktur von Hausmannit (MnMn₂O₄). **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 64, n. 1-6, p. 475-490, 1926.
- [116] Satomi, K. i. Oxygen Positional Parameters of Tetragonal Mn₃O₄. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 16, n. 2, p. 258-266, 1961.
- [117] Jarosch, D. Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite, Mn₃O₄. **Mineralogy and petrology**, v. 37, n. 1, p. 15-23, 1987.
- [118] Downs, R. T.; Hall-Wallace, M. The American Mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, n. 1, p. 247-250, 2003.
- [119] Belsky, A.; Hellenbrandt, M.; Karen, V. L.; Luksch, P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 58, n. 3, p. 364-369, 2002.
- [120] Kasper, J. Magnetic structure of hausmannite, Mn₃O₄. **Bulletin of the American Physics Society**, v. 4, p. 178, 1959.
- [121] Boucher, B.; Buhl, R.; Perrin, M. Proprietes et structure magnetique de Mn₃O₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 32, n. 10, p. 2429-2437, 1971.
- [122] Chardon, B.; Vigneron, F. Mn₃O₄ commensurate and incommensurate magnetic structures. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 58, n. 1, p. 128-134, 1986.

- [123] Baron, V.; Gutzmer, J.; Rundlöf, H.; Tellgren, R. The influence of iron substitution on the magnetic properties of hausmannite, $\text{Mn}^{2+}(\text{Fe}, \text{Mn})_2^{3+}\text{O}_4$. **American Mineralogist**, v. 83, n. 7-8, p. 786-793, 1998.
- [124] Chartier, A.; D'Arco, P.; Dovesi, R.; Saunders, V. R. Ab initio Hartree-Fock investigation of the structural, electronic, and magnetic properties of Mn_3O_4 . **Physical Review B**, v. 60, n. 20, p. 14042, 1999.
- [125] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [126] Willard, M. A.; Nakamura, Y.; Laughlin, D. E.; McHenry, M. E. Magnetic Properties of Ordered and Disordered Spinel-Phase Ferrimagnets. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3342-3346, 1999.
- [127] Kim, M.; Chen, X. M.; Wang, X.; Nelson, C. S.; Budakian, R.; Abbamonte, P.; Cooper, S. L. Pressure and field tuning the magnetostructural phases of Mn_3O_4 : Raman scattering and x-ray diffraction studies. **Physical Review B**, v. 84, n. 17, 2011.
- [128] Yafet, Y.; Kittel, C. Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites. **Physical Review**, v. 87, n. 2, p. 290-294, 1952.
- [129] Ribeiro, R. A. P.; de Lazaro, S. R.; Pianaro, S. A. Density Functional Theory applied to magnetic materials: Mn_3O_4 at different hybrid functionals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 391, p. 166-171, 2015.
- [130] Otero-de-la-Roza, A.; Blanco, M.; Pendás, A. M.; Luaña, V. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. **Computer Physics Communications**, v. 180, n. 1, p. 157-166, 2009.
- [131] Otero-de-la-Roza, A.; Johnson, E. R.; Luaña, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. **Computer Physics Communications**, v. 185, n. 3, p. 1007-1018, 2014.
- [132] Kokalj, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3, p. 176-179, 1999.
- [133] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.

- [134] Ishii, M.; Nakahira, M.; Yamanaka, T. Infrared absorption spectra and cation distributions in $(\text{Mn, Fe})_3\text{O}_4$. **Solid State Communications**, v. 11, n. 1, p. 209-212, 1972.
- [135] da Silva, G. C. Development of nano-sized Mn_3O_4 magnetic composites: application in wastewater treatment. 2012.
- [136] Oku, M.; Hirokawa, K.; Ikeda, S. X-ray photoelectron spectroscopy of manganese—oxygen systems. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 7, n. 5, p. 465-473, 1975.
- [137] Oku, M.; Hirokawa, K. X-ray photoelectron spectroscopy of Co_3O_4 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , and related compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 8, n. 5, p. 475-481, 1976.
- [138] Di Castro, V.; Polzonetti, G. XPS study of MnO oxidation. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 48, n. 1, p. 117-123, 1989.
- [139] Ardizzone, S.; Bianchi, C. L.; Tirelli, D. Mn_3O_4 and $\gamma\text{-MnOOH}$ powders, preparation, phase composition and XPS characterisation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 134, n. 3, p. 305-312, 1998.
- [140] Raj, A. M. E.; Victoria, S. G.; Jothy, V. B.; Ravidhas, C.; Wollschläger, J.; Suendorf, M.; Neumann, M.; Jayachandran, M.; Sanjeeviraja, C. XRD and XPS characterization of mixed valence Mn_3O_4 hausmannite thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 9, p. 2920-2926, 2010.
- [141] Gorlin, Y.; Lassalle-Kaiser, B.; Benck, J. D.; Gul, S.; Webb, S. M.; Yachandra, V. K.; Yano, J.; Jaramillo, T. F. In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 23, p. 8525-8534, 2013.
- [142] Setyawan, W.; Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299-312, 2010.
- [143] Larbi, T.; Ouni, B.; Boukhachem, A.; Boubaker, K.; Amlouk, M. Investigation of structural, optical, electrical and dielectric properties of catalytic sprayed hausmannite thin film. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p. 457-466, 2014.

- [144] Hirai, S.; Goto, Y.; Sakai, Y.; Wakatsuki, A.; Kamihara, Y.; Matoba, M. The Electronic Structure of Structurally Strained Mn_3O_4 Postspinel and the Relationship with Mn_3O_4 Spinel. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 84, n. 11, 2015.
- [145] Larbi, T.; Doll, K.; Manoubi, T. Density functional theory study of ferromagnetically and ferrimagnetically ordered spinel oxide Mn_3O_4 . A quantum mechanical simulation of their IR and Raman spectra. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, Part A, p. 692-698, 2016.
- [146] Tran, F.; Blaha, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. **Physical review letters**, v. 102, n. 22, p. 226401, 2009.
- [147] Perry, J. K.; Tahir-Kheli, J.; Goddard, W. A. Antiferromagnetic band structure of La_2CuO_4 : Becke-3-Lee-Yang-Parr calculations. **Physical Review B**, v. 63, n. 14, p. 144510, 2001.
- [148] Crowley, J. M.; Tahir-Kheli, J.; Goddard, W. A. Resolution of the Band Gap Prediction Problem for Materials Design. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 7, p. 1198-1203, 2016.
- [149] Morales-García, Á.; Valero, R.; Illas, F. An Empirical, yet Practical Way To Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 34, p. 18862-18866, 2017.
- [150] Bader, R. F. W. Atoms in molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 1, p. 9-15, 1985.
- [151] Bader, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. **Chemical reviews**, v. 91, n. 5, p. 893-928, 1991.
- [152] Bader, R. F. W. A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 37, p. 7314-7323, 1998.
- [153] Pauling, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 9, p. 3570-3582, 1932.
- [154] Mori-Sánchez, P.; Pendás, A. M.; Luaña, V. A Classification of Covalent, Ionic, and Metallic Solids Based on the Electron Density. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 49, p. 14721-14723, 2002.

- [155] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. **The Journal of chemical physics**, v. 92, n. 9, p. 5397-5403, 1990.
- [156] Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements: the Diamond Structure. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 31, n. 2, p. 187-188, 1992.
- [157] De Oliveira, C. u.; De Lima, G. F.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. I. A. Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces: A DFT Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 10, p. 6357-6366, 2012.
- [158] Silva, J. C.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces—a DFT study. **RSC Advances**, v. 5, n. 3, p. 2013-2023, 2015.
- [159] Soares, A. L.; Dos Santos, E. C.; Morales- García, Á.; Duarte, H. A.; De Abreu, H. A. The Stability and Structural, Electronic and Topological Properties of Covellite (001) Surfaces. **ChemistrySelect**, v. 1, n. 11, p. 2730-2741, 2016.
- [160] Hammer, B.; Nørskov, J. K., Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. In *Advances in Catalysis*, Academic Press: 2000; Vol. Volume 45, pp 71-129.
- [161] Kittel, C. **Introduçaoa fisica do estado sólido**. 2006.
- [162] Ferreira de Lima, G.; Avelino de Abreu, H.; Anderson Duarte, H., Chapter 6 Surface reactivity of the sulfide minerals. In *Chemical Modelling: Volume 10*, The Royal Society of Chemistry: 2014; Vol. 10, pp 153-182.
- [163] Kresse, G.; Dulub, O.; Diebold, U. Competing stabilization mechanism for the polar ZnO(0001)-Zn surface. **Physical Review B**, v. 68, n. 24, p. 245409, 2003.
- [164] Gorbenko, O. Y.; Graboy, I. E.; Amelichev, V. A.; Bosak, A. A.; Kaul, A. R.; Güttler, B.; Svetchnikov, V. L.; Zandbergen, H. W. The structure and properties of Mn₃O₄ thin films grown by MOCVD. **Solid State Communications**, v. 124, n. 1–2, p. 15-20, 2002.
- [165] B. Pinto, M.; Soares, A. L.; Quintão, M. C.; Duarte, H. A.; De Abreu, H. A. Unveiling the Structural and Electronic Properties of the B-Nb₂O₅ Surfaces and Their Interaction with H₂O and H₂O₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 12, p. 6618-6628, 2018.
- [166] Wander, A.; Schedin, F.; Steadman, P.; Norris, A.; McGrath, R.; Turner, T. S.; Thornton, G.; Harrison, N. M. Stability of Polar Oxide Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 17, p. 3811-3814, 2001.

- [167] Kim, S.; Aykol, M.; Wolverton, C. Surface phase diagram and stability of (001) and (111) LiMn_2O_4 spinel oxides. **Physical Review B**, v. 92, n. 11, p. 115411, 2015.
- [168] Smith, R. D. L.; Prévot, M. S.; Fagan, R. D.; Zhang, Z.; Sedach, P. A.; Siu, M. K. J.; Trudel, S.; Berlinguette, C. P. Photochemical Route for Accessing Amorphous Metal Oxide Materials for Water Oxidation Catalysis. **Science**, 2013.
- [169] Melitas, N.; Chuffe-Moscoso, O.; Farrell, J. Kinetics of Soluble Chromium Removal from Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 19, p. 3948-3953, 2001.
- [170] Giordano, L.; Goniakowski, J.; Suzanne, J. Partial Dissociation of Water Molecules in the (3x2) Water Monolayer Deposited on the MgO (100) Surface. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 6, p. 1271-1273, 1998.
- [171] Freitas, E. T. F.; Montoro, L. A.; Gasparon, M.; Ciminelli, V. S. T. Natural attenuation of arsenic in the environment by immobilization in nanostructured hematite. **Chemosphere**, v. 138, p. 340-347, 2015.
- [172] Freitas, E. T. F.; Stroppa, D. G.; Montoro, L. A.; de Mello, J. W. V.; Gasparon, M.; Ciminelli, V. S. T. Arsenic entrapment by nanocrystals of Al-magnetite: The role of Al in crystal growth and As retention. **Chemosphere**, v. 158, p. 91-99, 2016.
- [173] McBriarty, M. E.; von Rudorff, G. F.; Stubbs, J. E.; Eng, P. J.; Blumberger, J.; Rosso, K. M. Dynamic Stabilization of Metal Oxide–Water Interfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 7, p. 2581-2584, 2017.
- [174] Kerisit, S.; Cooke, D. J.; Spagnoli, D.; Parker, S. C. Molecular dynamics simulations of the interactions between water and inorganic solids. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 14, p. 1454-1462, 2005.
- [175] Bickmore, B. R.; Rosso, K. M.; Tadanier, C. J.; Bylaska, E. J.; Doud, D. Bond-Valence Methods for pKa Prediction. II. Bond-Valence, Electrostatic, Molecular Geometry, and Solvation Effects. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 16, p. 4057-4071, 2006.
- [176] Bickmore, B. R.; Tadanier, C. J.; Rosso, K. M.; Monn, W. D.; Eggett, D. L. Bond-valence methods for pKa prediction: critical reanalysis and a new approach. Associate editor: C. M. Eggleston. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 9, p. 2025-2042, 2004.
- [177] Kim, Y. D.; Stultz, J.; Goodman, D. W. Dissociation of Water on $\text{MgO}(100)$. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 7, p. 1515-1517, 2002.

- [178] Dewan, S.; Yeganeh, M. S.; Borguet, E. Experimental Correlation Between Interfacial Water Structure and Mineral Reactivity. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 11, p. 1977-1982, 2013.
- [179] Xu, H.; Zhang, R. Q.; Tong, S. Y. Interaction of O₂, H₂O, N₂, and O₃ with Stoichiometric and Reduced ZnO (1010) Surface. **Physical Review B**, v. 82, n. 15, p. 155326, 2010.
- [180] Hass, K. C.; Schneider, W. F.; Curioni, A.; Andreoni, W. The Chemistry of Water on Alumina Surfaces: Reaction Dynamics from First Principles. **Science**, v. 282, n. 5387, p. 265-268, 1998.
- [181] Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P.; Grätzel, M. Structure and Energetics of Water Adsorbed at TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 14, p. 2954-2957, 1998.
- [182] Lindan, P. J. D. Water chemistry at the SnO₂(110) surface: the role of inter-molecular interactions and surface geometry. **Chemical Physics Letters**, v. 328, n. 4, p. 325-329, 2000.
- [183] Xu, H.; Zhang, R. Q.; Ng, A. M. C.; Djurišić, A. B.; Chan, H. T.; Chan, W. K.; Tong, S. Y. Splitting Water on Metal Oxide Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 40, p. 19710-19715, 2011.
- [184] Grimme, S. Density Functional Theory with London Dispersion Corrections. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 2, p. 211-228, 2011.
- [185] Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Van der Waals Density Functionals Applied to Solids. **Physical Review B**, v. 83, n. 19, p. 195131, 2011.
- [186] Arai, Y.; Elzinga, E. J.; Sparks, D. L. X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminum Oxide–Water Interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 235, n. 1, p. 80-88, 2001.
- [187] Silva, J. C.; dos Santos, E. C.; de Oliveira, A.; Heine, T.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Adsorption of water, sulfates and chloride on arsenopyrite surface. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 389-399, 2018.
- [188] Akcil, A.; Koldas, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12, p. 1139-1145, 2006.
- [189] Gong, Z.; Lu, X.; Ma, M.; Watt, C.; Le, X. C. Arsenic speciation analysis. **Talanta**, v. 58, n. 1, p. 77-96, 2002.

- [190] Mamindy-Pajany, Y.; Hurel, C.; Marmier, N.; Roméo, M. Arsenic adsorption onto hematite and goethite. **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, n. 8, p. 876-881, 2009.
- [191] Goldberg, S.; Johnston, C. T. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 234, n. 1, p. 204-216, 2001.
- [192] Oliveira, A. F.; Ladeira, A. C. Q.; Ciminelli, V. S. T.; Heine, T.; Duarte, H. A. Structural model of arsenic(III) adsorbed on gibbsite based on DFT calculations. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 762, n. 1, p. 17-23, 2006.
- [193] Catalano, J. G.; Zhang, Z.; Park, C.; Fenter, P.; Bedzyk, M. J. Bridging arsenate surface complexes on the hematite (012) surface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 8, p. 1883-1897, 2007.
- [194] Zhu, M.; Paul, K. W.; Kubicki, J. D.; Sparks, D. L. Quantum Chemical Study of Arsenic (III, V) Adsorption on Mn-Oxides: Implications for Arsenic(III) Oxidation. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 17, p. 6655-6661, 2009.
- [195] Kanematsu, M.; Young, T. M.; Fukushi, K.; Green, P. G.; Darby, J. L. Arsenic(III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 106, p. 404-428, 2013.
- [196] Babaeiveli, K.; Khodadoust, A. P.; Bogdan, D. Adsorption and removal of arsenic (V) using crystalline manganese (II,III) oxide: Kinetics, equilibrium, effect of pH and ionic strength. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 49, n. 13, p. 1462-1473, 2014.
- [197] Ladeira, A. C. Q.; Ciminelli, V. S. T.; Duarte, H. A.; Alves, M. C. M.; Ramos, A. Y. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic (V) adsorbed on gibbsite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 8, p. 1211-1217, 2001.
- [198] Sherman, D. M.; Randall, S. R. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 22, p. 4223-4230, 2003.

- [199] Hiemstra, T.; Venema, P.; Riemsdijk, W. H. V. Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 184, n. 2, p. 680-692, 1996.
- [200] Sverjensky, D. A. Zero-point-of-charge prediction from crystal chemistry and solvation theory. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 14, p. 3123-3129, 1994.
- [201] Garcês Gonçalves, P. R.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Stability, Structural, and Electronic Properties of Hausmannite (Mn₃O₄) Surfaces and Their Interaction with Water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 36, p. 20841-20849, 2018.
- [202] Chaudhari, N. K.; Yu, J.-S. Size control synthesis of uniform β -FeOOH to high coercive field porous magnetic α -Fe₂O₃ nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 50, p. 19957-19962, 2008.
- [203] Otte, K.; Schmahl, W. W.; Pentcheva, R. Density functional theory study of water adsorption on FeOOH surfaces. **Surface Science**, v. 606, n. 21–22, p. 1623-1632, 2012.
- [204] Müller, M.; Villalba, J. C.; Mariani, F. Q.; Dalpasquale, M.; Lemos, M. Z.; Gonzalez Huila, M. F.; Anaissi, F. J. Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts. **Dyes and Pigments**, v. 120, p. 271-278, 2015.
- [205] Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. **Nature**, v. 407, n. 6803, p. 496-499, 2000.
- [206] Fergus, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 939-954, 2010.
- [207] Kim, J. G.; Son, B.; Mukherjee, S.; Schuppert, N.; Bates, A.; Kwon, O.; Choi, M. J.; Chung, H. Y.; Park, S. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. **Journal of Power Sources**, v. 282, p. 299-322, 2015.
- [208] Yuan, Y.; Zhan, C.; He, K.; Chen, H.; Yao, W.; Sharifi-Asl, S.; Song, B.; Yang, Z.; Nie, A.; Luo, X.; Wang, H.; Wood, S. M.; Amine, K.; Islam, M. S.; Lu, J.; Shahbazian-Yassar, R. The influence of large cations on the electrochemical properties of tunnel-structured metal oxides. **Nature Communications**, v. 7, p. 13374, 2016.

- [209] Tabuchi, T.; Katayama, Y.; Nukuda, T.; Ogumi, Z. Surface reaction of β -FeOOH film negative electrode for lithium-ion cells. **Journal of Power Sources**, v. 191, n. 2, p. 636-639, 2009.
- [210] Yu, L.; Wei, C.; Yan, Q.; Xu, Z. J. Controlled synthesis of high-performance β -FeOOH anodes for lithium-ion batteries and their size effects. **Nano Energy**, v. 13, p. 397-404, 2015.
- [211] Cho, M. K.; Jo, J. H.; Choi, J. U.; Kim, J.; Yashiro, H.; Yuan, S.; Shi, L.; Sun, Y.-K.; Myung, S.-T. Tunnel-type β -FeOOH cathode material for high rate sodium storage via a new conversion reaction. **Nano Energy**, v. 41, p. 687-696, 2017.
- [212] Fischer, T. H.; Almlof, J. General methods for geometry and wave function optimization. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 24, p. 9768-9774, 1992.
- [213] Guimarães, L.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Fe(II) hydrolysis in aqueous solution: A DFT study. **Chemical Physics**, v. 333, n. 1, p. 10-17, 2007.
- [214] Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Physical Review B**, v. 44, n. 3, p. 943-954, 1991.
- [215] Wang, L.; Maxisch, T.; Ceder, G. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+ U framework. **Physical Review B**, v. 73, n. 19, p. 195107, 2006.
- [216] Wang, X.; Chen, X.; Gao, L.; Zheng, H.; Ji, M.; Tang, C.; Shen, T.; Zhang, Z. Synthesis of β -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanorods and electrochemical properties of β -FeOOH. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 905-907, 2004.
- [217] Lide, D. R., Handbook of chemistry and physics 89th edition. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL: 2008.
- [218] Reiss, H.; Heller, A. The absolute potential of the standard hydrogen electrode: a new estimate. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 20, p. 4207-4213, 1985.
- [219] Rugg, G.; Genest, A.; Rösch, N. DFT Variants for Mixed-Metal Oxides. Benchmarks Using Multi-Center Cluster Models. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 35, p. 7042-7050, 2018.
- [220] Ohzuku, T.; Ueda, A. Solid-State Redox Reactions of LiCoO₂ ($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n. 11, p. 2972-2977, 1994.

- [221] Recham, N.; Chotard, J. N.; Dupont, L.; Delacourt, C.; Walker, W.; Armand, M.; Tarascon, J. M. A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries. **Nature Materials**, v. 9, p. 68, 2009.
- [222] Wu, S. Q.; Zhu, Z. Z.; Yang, Y.; Hou, Z. F. Structural stabilities, electronic structures and lithium deintercalation in Li_xMSiO_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni): A GGA and GGA+U study. **Computational Materials Science**, v. 44, n. 4, p. 1243-1251, 2009.
- [223] Sirisopanaporn, C.; Dominko, R.; Masquelier, C.; Armstrong, A. R.; Mali, G.; Bruce, P. G. Polymorphism in $\text{Li}_2(\text{Fe,Mn})\text{SiO}_4$: A combined diffraction and NMR study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 44, p. 17823-17831, 2011.

MATERIAL SUPLEMENTAR A: Hausmanita - *bulk*

Tabela 1A: Teste de magnetização de spin na hausmanita, Cálculos DFT realizados utilizando funcional de XC GGA/PBE, malha de pontos k 3x3x3 e E_{cut} 40 Ry,

ÁTOMO DA CÉLULA UNITÁRIA				ENERGIA (Ry)	MAGNETIZAÇÃO (μ_B)	
Mn ²⁺ _{tet}	Mn ²⁺ _{tet}	Mn ³⁺ _{oct}	Mn ³⁺ _{oct}		TOTAL (TM)	ABSOLUTA (AM)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	12,70	23,68
0,00	0,00	0,00	-0,30	0,00000	-17,70	19,84
0,00	0,00	0,00	0,30	0,00000	17,76	19,85
0,00	0,00	-0,30	0,00	0,00000	-17,70	19,85
0,00	0,00	0,30	0,00	0,00000	17,76	19,84
0,00	0,00	-0,30	-0,30	-3075,07136	-15,80	46,26
0,00	0,00	-0,30	0,30	-3074,70408	0,00	34,13
0,00	0,00	0,30	-0,30	-3074,70408	0,00	34,13
0,00	0,00	0,30	0,30	-3075,07136	15,82	46,26
0,00	-0,30	0,00	0,00	0,00000	-12,80	22,67
0,00	0,30	0,00	0,00	-3074,98973	4,16	45,38
0,00	-0,30	0,00	-0,30	-3074,43257	-25,70	27,93
0,00	-0,30	0,00	0,30	-3074,55565	13,14	30,37
0,00	0,30	0,00	-0,30	-3074,55565	-13,10	30,37
0,00	0,30	0,00	0,30	-3074,43257	25,73	27,93
0,00	-0,30	-0,30	0,00	-3074,43257	-25,70	27,93
0,00	-0,30	0,30	0,00	-3074,84536	0,09	40,96
0,00	0,30	-0,30	0,00	-3074,55565	-13,10	30,37
0,00	0,30	0,30	0,00	-3074,43257	25,73	27,93
0,00	-0,30	-0,30	-0,30	-3075,05952	-33,30	48,65
0,00	-0,30	-0,30	0,30	-3074,91027	-8,56	41,76
0,00	-0,30	0,30	-0,30	-3074,91027	-8,56	41,76
0,00	-0,30	0,30	0,30	-3075,07136	15,82	46,26
0,00	0,30	-0,30	-0,30	-3075,07136	-15,80	46,26
0,00	0,30	-0,30	0,30	-3074,91027	8,56	41,76
0,00	0,30	0,30	-0,30	-3074,91027	8,56	41,76
0,00	0,30	0,30	0,30	-3075,05952	33,31	48,65
-0,30	0,00	0,00	0,00	-3074,65634	-26,10	35,07
0,30	0,00	0,00	0,00	0,00000	-4,63	30,39
-0,30	0,00	0,00	-0,30	-3074,43257	-25,70	27,93
-0,30	0,00	0,00	0,30	0,00000	4,26	37,28
0,30	0,00	0,00	-0,30	-3074,55565	-13,10	30,37
0,30	0,00	0,00	0,30	-3074,43257	25,73	27,93
-0,30	0,00	-0,30	0,00	-3074,43257	-25,70	27,93
-0,30	0,00	0,30	0,00	-3074,71835	4,18	37,60
0,30	0,00	-0,30	0,00	-3074,84536	-0,09	40,96
0,30	0,00	0,30	0,00	-3074,43257	25,73	27,93
-0,30	0,00	-0,30	-0,30	-3075,05952	-33,30	48,65

-0,30	0,00	-0,30	0,30	-3074,91027	-8,56	41,76
-0,30	0,00	0,30	-0,30	-3074,91027	-8,56	41,76
-0,30	0,00	0,30	0,30	-3075,07136	15,82	46,26
0,30	0,00	-0,30	-0,30	-3075,07136	-15,80	46,26
0,30	0,00	-0,30	0,30	-3074,91027	8,56	41,76
0,30	0,00	0,30	-0,30	-3074,91027	8,56	41,76
0,30	0,00	0,30	0,30	-3075,05952	33,31	48,65
-0,30	-0,30	0,00	0,00	0,00000	-16,20	19,68
-0,30	0,30	0,00	0,00	0,00000	0,22	18,12
0,30	-0,30	0,00	0,00	-3074,82866	8,25	40,95
0,30	0,30	0,00	0,00	0,00000	25,11	27,45
-0,30	-0,30	0,00	-0,30	-3074,60243	-33,70	35,84
-0,30	-0,30	0,00	0,30	-3074,59715	0,05	34,61
-0,30	0,30	0,00	-0,30	-3074,72405	-12,40	38,33
-0,30	0,30	0,00	0,30	-3074,72405	12,41	38,33
0,30	-0,30	0,00	-0,30	-3074,72405	-12,40	38,33
0,30	-0,30	0,00	0,30	-3074,72405	12,41	38,33
0,30	0,30	0,00	-0,30	-3074,59715	-0,05	34,61
0,30	0,30	0,00	0,30	-3074,60243	33,77	35,84
-0,30	-0,30	-0,30	0,00	-3074,60243	-33,70	35,84
-0,30	-0,30	0,30	0,00	-3074,59715	0,05	34,61
-0,30	0,30	-0,30	0,00	-3074,71826	-20,80	38,00
-0,30	0,30	0,30	0,00	-3074,72405	12,41	38,33
0,30	-0,30	-0,30	0,00	-3074,72405	-12,40	38,33
0,30	-0,30	0,30	0,00	-3074,71826	20,88	38,00
0,30	0,30	-0,30	0,00	-3074,59715	-0,05	34,61
0,30	0,30	0,30	0,00	-3074,60243	33,77	35,84
-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-3075,01764	-51,60	51,77
-0,30	-0,30	-0,30	0,30	-3075,10085	-17,10	48,76
-0,30	-0,30	0,30	-0,30	-3075,10085	-17,10	48,76
-0,30	-0,30	0,30	0,30	-3075,07136	15,82	46,26
-0,30	0,30	-0,30	-0,30	-3075,05952	-33,30	48,65
-0,30	0,30	-0,30	0,30	-3075,10996	0,00	48,61
-0,30	0,30	0,30	-0,30	-3075,10996	0,00	48,61
-0,30	0,30	0,30	0,30	-3075,05952	33,31	48,65
0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-3075,05952	-33,30	48,65
0,30	-0,30	-0,30	0,30	-3075,10996	0,00	48,61
0,30	-0,30	0,30	-0,30	-3075,10996	0,00	48,61
0,30	-0,30	0,30	0,30	-3075,05952	33,31	48,65
0,30	0,30	-0,30	-0,30	-3075,07136	-15,80	46,26
0,30	0,30	-0,30	0,30	-3075,10085	17,14	48,76
0,30	0,30	0,30	-0,30	-3075,10085	17,14	48,76
0,30	0,30	0,30	0,30	-3075,01764	51,65	51,77

Tabela 2A: Variação da energia por átomo da hausmanita em função da energia de corte (E_{cut}), Cálculos DFT realizados utilizando funcional de XC GGA/PBE e malha de pontos- k 6x6x6,

E_{cut}	TM	AM	Energia (Ry)	E-E ₀ (Ry)
30	0,00	48,60	-3075,06105	0,19281
35	0,00	48,61	-3075,07403	0,17983
40	0,00	48,61	-3075,10986	0,14400
45	0,00	48,62	-3075,15511	0,09875
50	0,00	48,63	-3075,18642	0,06744
55	0,00	48,63	-3075,19917	0,05469
60	0,00	48,62	-3075,20237	0,05149
65	0,00	48,63	-3075,20382	0,05003
70	0,00	48,63	-3075,20854	0,04532
80	0,00	48,63	-3075,22844	0,02542
85	0,00	48,63	-3075,23867	0,01519
90	0,00	48,63	-3075,24659	0,00727
100	0,00	48,63	-3075,25386	0,00000

Tabela 3A: Variação da energia por átomo da hausmanita em função da malha de pontos k , Cálculos DFT realizados utilizando funcional de XC GGA/PBE e energia de corte 80/800 Ry,

Pontos k	TM	AM	Energia (Ry)	E-E ₀ (Ry)
1x1x1	0,00	48,52	-3075,31877	0,00000
2x2x2	0,00	48,59	-3075,22208	0,09669
3x3x3	0,00	48,63	-3075,22838	0,09038
4x4x4	0,00	48,63	-3075,22850	0,09026
5x5x5	0,00	48,63	-3075,22842	0,09034
6x6x6	0,00	48,63	-3075,22844	0,09032
7x7x7	0,00	48,63	-3075,22843	0,09034
8x8x8	0,00	48,63	-3075,22844	0,09033

Tabela 4A: Propriedades obtidas por análise topológica da densidade eletrônica e dos pontos críticos (PCs) da hausmanita,

PCs	$\rho(r)$	$\nabla^2[\rho(r)]$	Significado químico
Mn(II)			
Mn(III)			
O			
O _{eq}			
O _{ax}			
b01	0,0861	0,3792	Mn(II)-O
b02	0,1008	0,4332	Mn(III)-O _{eq}
b03	0,1106	0,4856	Mn(III)-O _{eq}

b04	0,0998	0,4261	Mn(III)-O _{eq}
b05	0,0410	0,1369	Mn(III)-O _{ax}
b06	0,1097	0,4882	Mn(III)-O _{eq}
b07	0,0465	0,1479	Mn(III)-O _{ax}
b08	0,0838	0,3689	Mn(II)-O
b09	0,1057	0,4621	Mn(III)-O _{eq}
b10	0,0831	0,3655	Mn(II)-O
b11	0,0843	0,3693	Mn(II)-O
b12	0,1021	0,4435	Mn(III)-O _{eq}
b13	0,0359	0,1109	Mn(III)-O _{ax}
b14	0,0424	0,1344	Mn(III)-O _{ax}
b15	0,1024	0,4327	Mn(III)-O _{eq}
b16	0,1016	0,4381	Mn(III)-O _{eq}
c01	0,0048	0,0123	
c02	0,0070	0,0212	
c03	0,0049	0,0135	
c04	0,0050	0,0154	
c05	0,0121	0,0354	
c06	0,0070	0,0213	
r01	0,0056	0,0180	
r02	0,0198	0,0626	
r03	0,0072	0,0193	
r04	0,0052	0,0095	
r05	0,0070	0,0198	
r06	0,0070	0,0195	
r07	0,0057	0,0181	
r08	0,0076	0,0217	
r09	0,0360	0,1125	
r10	0,0360	0,1151	
r11	0,0207	0,0641	
r12	0,0070	0,0194	
r13	0,0074	0,0222	
r14	0,0195	0,0581	
r15	0,0045	0,0087	
r16	0,0207	0,0615	

MATERIAL SUPLEMENTAR B: Hausmanita – superfícies e processos de adsorção
Superfícies

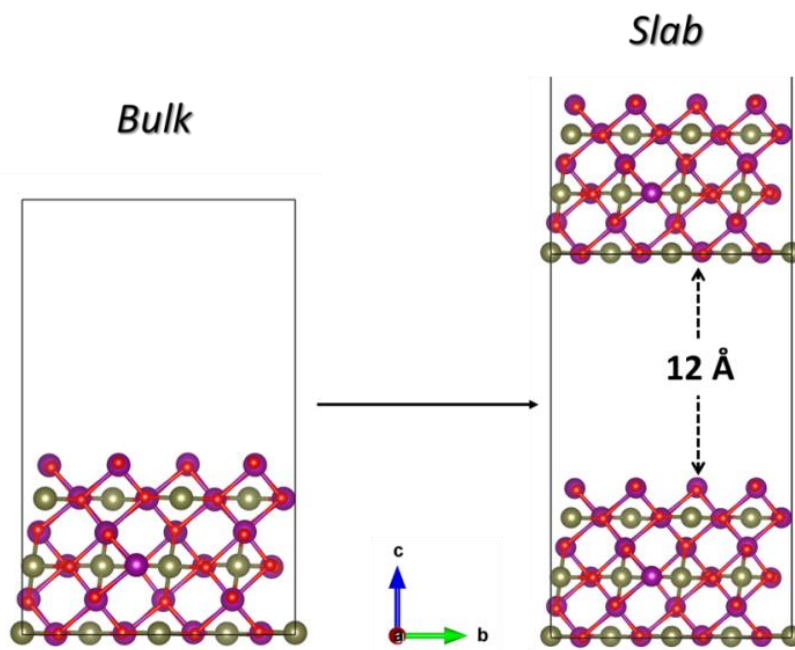


Figura B1, Ilustração de *slabs* a partir do *bulk* da hausmanita,

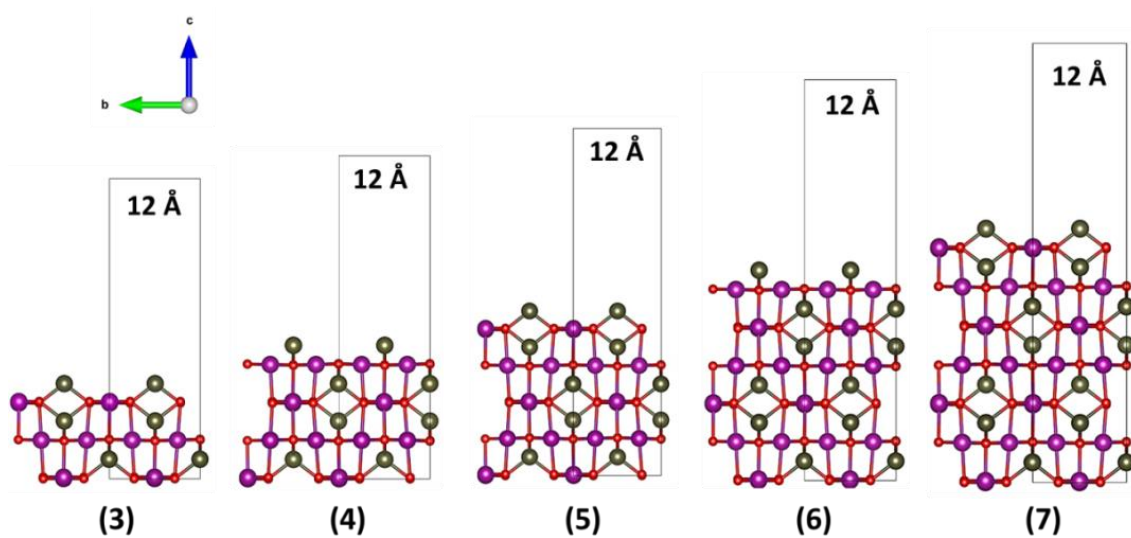


Figura B2, Variação do número de camadas atômicas (n) ao longo do eixo c na superfície (001) da hausmanita, vácuo de 12 Å,

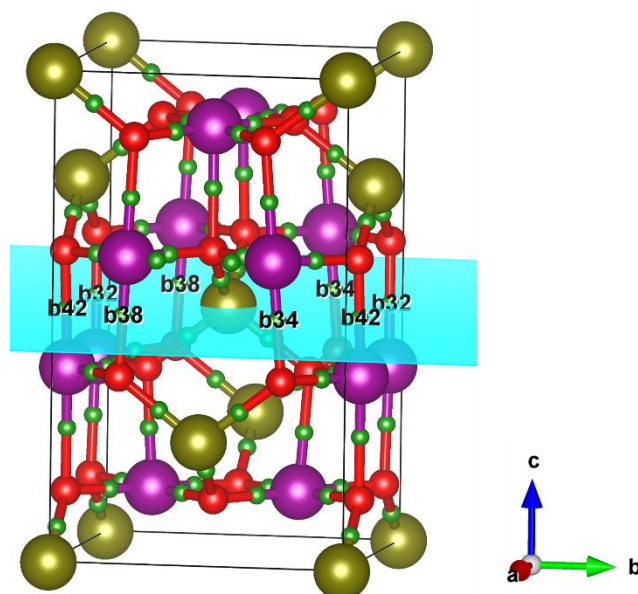


Figura B3 Pontos críticos de ligação (BCPs) destacados no plano de clivagem (001), em azul,

Tabela 2B: Energias de clivagem e de superfície, área superficial e número de coordenação dos diferentes planos cristalográficos modelados de Mn_3O_4 ,

Superfícies modeladas	Área ($\times 10^{-19} \text{ m}^2$)	γ_{nre} (J,m^{-2})	γ (J,m^{-2})	NC	
				$Mn_{tetraédrico}^{+2}$	$Mn_{octaédrico}^{+3}$
<i>Bulk</i>	-	-	-	4	6
(001)	3,33	2,33	1,40	2	5
(100) = (010)	5,53	5,07	1,93	3	3
(110) = (011)	7,86	3,38	1,96	4	3, 4
(101)	6,45	6,49	1,85	1, 3	3
(111)	8,53	3,54	1,68	4	4, 5
(112)	10,3	3,14	1,78	4	4

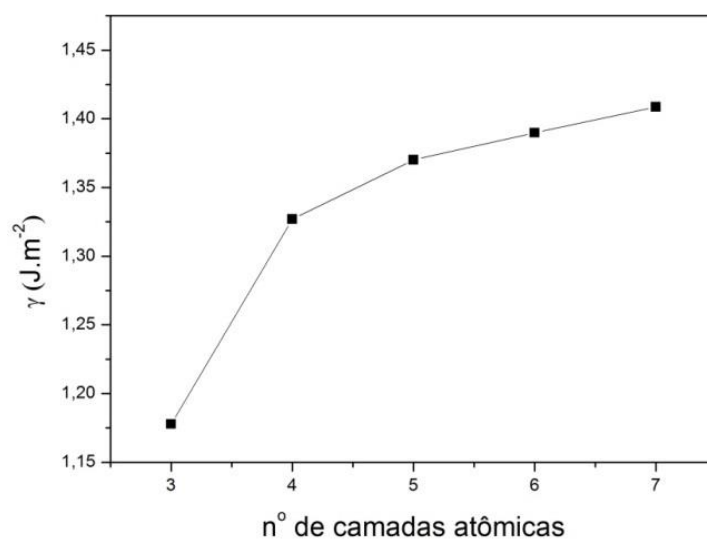


Figura B4 Energia de formação da superfície (001) de Mn_3O_4 em função do número de camadas (n) do slab,

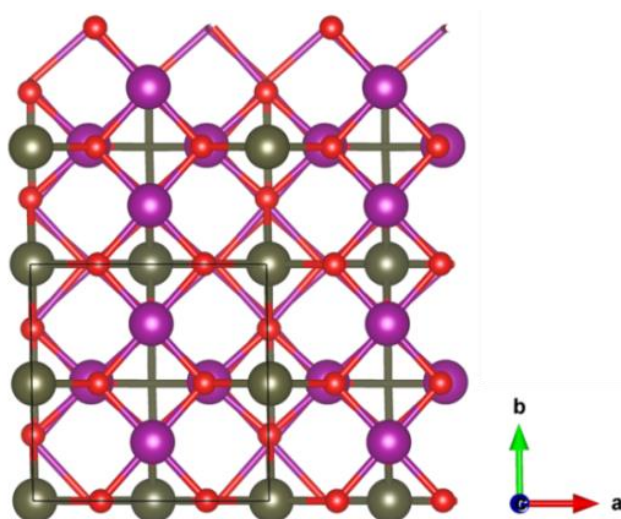


Figura B5 Vista do topo do plano (001) otimizado da hausmanita, Em verde Mn^{+2} , roxo Mn^{+3} e vermelho O^{-2} .

Adsorção de H₂O

Tabela 2B: Energias de adsorção de moléculas de água na superfície (001) de Mn_3O_4 ,

Sistemas	Dados	Energia, Ry	ΔE_{ads} , Ry	ΔE_{ads} , Kcal/mol
Reagentes	(001)-2	-16422,52641	---	---

	(001)-1	-16422,32075	---	---
	H ₂ O	-44,03609	---	---
(001)-1 Mn ₃ ,,H ₂ O	Mn+3_molecular_1_H ₂ O	-16466,37908	-0,02224	-7,0
	Mn+3_molecular_2_H ₂ O	-16510,44351	-0,05058	-7,9
	Mn+3_molecular_3_H ₂ O	-16554,53317	-0,10416	-10,9
	Mn+3_molecular_4_H ₂ O	-16598,59939	-0,13430	-10,5
	Mn+3_molecular_8_H ₂ O	-16774,88957	-0,28013	-11,0
	Mn+2_molecular_1_H ₂ O	-16466,36858	-0,01174	-3,7
	Mn+3_H-bcp_1_H ₂ O	-16466,38045	-0,02361	-7,4
	Mn+2_H-bcp_1_H ₂ O	-16466,37308	-0,01624	-5,1
	Mn+3_dissociativo_1_H ₂ O	-16466,35758	-0,00074	-0,2
	Mn+2_dissociativo_1_H ₂ O	-16466,38011	-0,02327	-7,3
	Mn+3_dissociativo_8_H ₂ O	-16774,69044	-0,08101	-3,2
	(001)-2 Mn ₃ ,,H ₂ O	Mn+2_molecular_1_H ₂ O	-16466,61523	-0,05273
Mn+2_molecular_2_H ₂ O		-16510,69087	-0,09229	-14,5
Mn+2_molecular_3_H ₂ O		-16554,77005	-0,13538	-14,2
Mn+2_molecular_4_H ₂ O		-16598,81000	-0,13924	-10,9
Mn+3_molecular_1_H ₂ O		-16466,59396	-0,03146	-9,9
Mn+2_H-bcp_1_H ₂ O		-16466,61159	-0,04909	-15,4
Mn+3_H-bcp_1_H ₂ O		-16466,59437	-0,03187	-10,0
Mn+2_dissociativo_1_H ₂ O		-16466,59856	-0,03606	-11,3
Mn+3_dissociativo_1_H ₂ O		-16466,59035	-0,02786	-8,7
Mn+2_dissociativo_4_H ₂ O		-16598,75027	-0,07952	-6,2

Tabela 3B: Nível teórico para testes de adsorção de água em Mn₃O₄ (001)

Testes de adsorção de água						
Ecut	Nível teórico		Água, Ry	Slab, Ry	Slab+água, Ry	E _{ads} , Kcal/mol
	Pontos-k	camadas				
30	1x1x1	4	-43,96883	-16412,72770	-16456,80226	-33,2
35	1x1x1	4	-44,02216	-16420,80032	-16464,91100	-27,8
40	1x1x1	4	-44,03616	-16422,43008	-16466,55534	-28,0
45	1x1x1	4	-44,03918	-16422,64931	-16466,77767	-28,0
50	1x1x1	4	-44,03970	-16422,68179	-16466,81031	-27,9
40	2x2x1	4	-44,03618	-16422,43937	-16466,56615	-28,4
40	3x3x1	4	-44,03618	-16422,43895	-16466,56578	-28,4
40	4x4x1	4	-44,03618	-16422,43954	-16466,56650	-28,5

Adsorção de As(OH)₃ e AsO(OH)₃

Tabela 4B: Testes de adsorção de espécie de arsenito em Mn₃O₄ (001)-1

Espécie	Código	input	output	Energia (Ry)	E _{ads} (kcal mol ⁻¹)
	Haus_(001)-1_4_camadas			-16422,32075	
	H3AsO3			-304,51464	
	H2O			-44,03616	
H3AsO3	i_bb_Mn+3_Mn+3_H3AsO3_haus_bottom.in	BB	BB	-16726,88794	-13,3
	bb_Mn+3_Mn+3_H3AsO3_H2O_haus_bottom.in	MM	MM	-16770,97286	-28,6
H2AsO3	a2_mm_Mn+3_haus_bottom_H2AsO3.in	MM	MM	-16726,91070	-20,5
	a2_bm_Mn+3_haus_bottom_H2AsO3.in	BM	MM	-16726,90508	-18,7
	a2_bb_Mn+3_Mn+3_haus_bottom_H2AsO3.in	BB	MM	-16726,88479	-12,4
	ia_bb_Mn+3_Mn+3_H2AsO3_H+_haus_bottom.in	BB	MM	-16726,89387	-15,2
	a_bb_Mn+3_Mn+3_H2AsO3_H+_H2O_haus_bottom.in	MM	MM	-16770,95421	-22,8
HAsO3	a2_mm_Mn+3_HAsO3_haus_bottom.in	MM	MM	-16726,80087	14,0
	a22_bm_Mn+3_HAsO3_haus_bottom.in	BM	BM	-16726,85544	-3,2
	a22_bb_Mn+3_Mn+3_HAsO3_haus_bottom.in	BB	BB	-16726,91269	-21,1
	ib_bb_Mn+3_Mn+3_HAsO3_2H+_haus_bottom.in	BB	BB	-16726,90116	-17,5

Tabela 5B: Testes de adsorção de espécie de arsenito em Mn₃O₄ (001)-2

Espécie	Código	input	output	Energia (Ry)	E _{ads} (kcal mol ⁻¹)
	Haus_(001)-2_4_camadas			-16422,52641	
	H3AsO3			-304,51464	
	H2O			-44,03616	
H3AsO3	i_bb_Mn+2_Mn+2_H3AsO3_haus_top.in	BB	MM	-16727,10033	-15,5
	bb_Mn+2_Mn+2_H3AsO3_H2O_haus_top.in	MM	MM	-16771,19625	-34,2
H2AsO3	a2_mm_Mn+2_H2AsO3_haus_top.in	MM	MM	-16727,10290	-16,3
	a2_bm_Mn+2_H2AsO3_haus_top.in	BM	MM	-16727,11613	-20,4
	a2_bb_Mn+2_Mn+2_H2AsO3_haus_top.in	BB	MM	-16727,13571	-26,6
	ia_bb_Mn+2_Mn+2_H2AsO3_H+_haus_top.in	BB	BB	-16727,14502	-29,5
	a_bb_Mn+2_Mn+2_H2AsO3_H+_H2O_haus_top.in	MM	MM	-16771,21073	-38,8
HAsO3	b23_mm_Mn+2_HAsO3_haus_top.in	MM	MM	-16727,07277	-6,8
	b3_bm_Mn+2_HAsO3_haus_top.in	BM	MM	-16727,11660	-20,6
	b13_bb_Mn+2_Mn+2_HAsO3_haus_top.in	BB	BB	-16727,13699	-27,0
	ib_bb_Mn+2_Mn+2_HAsO3_2H+_haus_top.in	BB	BB	-16727,10625	-17,3

Tabela 6B: Testes de adsorção de espécie de arsenato em Mn₃O₄ (001)-1

Espécie	Código	input	output	Energia (Ry)	E _{ads} (kcal mol ⁻¹)
	Haus_(001)-1_4_camadas			-16422,32075	
	H3AsO4			-346,07930	
	H2O			-44,03616	
H3AsO4	ii_bb_Mn+3_Mn+3_H3AsO4_haus_bottom.in	BB	BB	-16768,51677	-36,6
	bb_Mn+3_Mn+3_H3AsO4_H2O_haus_bottom.in	BB	BB	-16812,53694	-31,6
H2AsO4	a2_mm_Mn+3_H2AsO4_haus_bottom.in	MM	MM	-16768,45909	-18,5
	a2_bm_Mn+3_H2AsO4_haus_bottom.in	BM	BB	-16768,48871	-27,8
	a2_bb_Mn+3_Mn+3_H2AsO4_haus_bottom.in	BB	BB	-16768,48877	-27,8
	iaa_bb_Mn+3_Mn+3_H2AsO4_H+_haus_bottom.in	BB	BB	-16768,48888	-27,9
HAsO4	a22_mm_Mn+3_HAsO4_haus_bottom.in	MM	MM	-16768,45914	-18,5
	a12_bm_Mn+3_HAsO4_haus_bottom.in	BM	BM	-16768,41144	-3,6
	a12_bb_Mn+3_Mn+3_HAsO4_haus_bottom.in	BB	BB	-16768,45007	-15,7

Tabela 7B: Testes de adsorção de espécie de arsenato em Mn₃O₄ (001)-2

Espécie	Código	input	output	Energia (Ry)	E _{ads} (kcal mol ⁻¹)
	Haus_(001)-2_4_camadas			-16422,52641	
	H3AsO4			-346,07930	
	H2O			-44,03616	
H3AsO4	ii_bb_Mn+2_Mn+2_H3AsO4_haus_top.in*	BB	MM	-16768,85441	-78,0
	bb_Mn+2_Mn+2_H3AsO4_H2O_haus_top.in*	BB	MM	-16812,99065	-109,4
H2AsO4	b3_mm_Mn+2_H2AsO4_haus_top.in	MM	MM	-16768,66483	-18,5
	b3_bm_Mn+2_H2AsO4_haus_top.in	BM	MM	-16768,70009	-29,6
	b3_bb_Mn+2_Mn+2_H2AsO4_haus_top.in	BB	BB	-16768,73504	-40,6
	iaa_bb_Mn+2_Mn+2_H2AsO4_H+_haus_top.in	BB	BB	-16768,72983	-38,9
HAsO4	b23_mm_Mn+2_HAsO4_haus_top.in	MM	TB**	-16768,68299	-24,2
	b23_bm_Mn+2_HAsO4_haus_top.in	BM	BM	-16768,64490	-12,3
	b23_bb_Mn+2_Mn+2_HAsO4_haus_top.in	BB	BB	-16768,69827	-29,0

* Reduz H₃AsO₄ para H₂AsO₃

** Complexo tridentado-binuclear

Tabela 8B: Testes de adsorção de espécies inorgânicas de arsenito e arsenato na configuração monodentado-mononuclear na superfície (001) de Mn₃O₄

Sistema	Energia de adsorção de arsenito (kcal mol ⁻¹)			
	a) H ₃ AsO ₃	b) H ₂ AsO ₃	c) HAsO ₃	d) AsO ₃
Mn ₃ O ₄ (001)-2 Mn+2...As	-16,5	-30,2	-29,8	-10,8
Mn ₃ O ₄ (001)-1 Mn+3...As	-13,3	-20,6	-16,6	-21,5
	Energia de adsorção de arsenato (kcal mol ⁻¹)			
	a) H ₃ AsO ₄	b) H ₂ AsO ₄	c) HAsO ₄	d) AsO ₄
Mn ₃ O ₄ (001)-2 Mn+2...As	-41,5	-18,7	-34,3	-9,3
Mn ₃ O ₄ (001)-1 Mn+3...As	-7,7	-12,2	-18,4	-15,1

Cargas de Bader dos sistemas dos complexos de adsorção arsenito e arsenato/Mn₃O₄(001)

Tabela 9B: Cargas de Bader da superfície (001)-1 de Mn₃O₄

ID	Átomo	Volume(a,u.)	Número de elétrons	Carga topológica
1	Mn	1104,62	14,05	0,95
2	O ₋	151,39	7,17	-1,17
3	O ₋	148,06	7,19	-1,19
4	Mn	116,80	13,43	1,57
5	Mn	113,40	13,40	1,60
6	O ₋	103,01	7,25	-1,25
7	O ₋	101,68	7,21	-1,21
8	Mn	80,86	13,52	1,48
9	O ₋	81,20	7,19	-1,19
10	O ₋	81,56	7,20	-1,20
11	Mn	58,45	13,40	1,60
12	Mn	58,95	13,56	1,44
13	O ₋	83,13	7,20	-1,20
14	O ₋	81,09	7,18	-1,18
15	Mn	79,20	13,52	1,48
16	O ₋	81,66	7,14	-1,14
17	O ₋	81,08	7,13	-1,13
18	Mn	50,92	13,25	1,75
19	Mn	54,74	13,29	1,71
20	O ₋	81,87	7,18	-1,18
21	O ₋	79,24	7,15	-1,15
22	Mn	85,77	13,48	1,52
23	O ₋	178,41	7,05	-1,05
24	O ₋	234,10	7,07	-1,07
25	Mn	202,72	13,39	1,61

26	Mn	224,14	13,38	1,62
27	O_	358,87	7,13	-1,13
28	O_	396,56	7,13	-1,13
29	Mn	1103,30	14,05	0,95
30	O_	152,67	7,17	-1,17
31	O_	146,43	7,19	-1,19
32	Mn	117,22	13,43	1,57
33	Mn	113,77	13,39	1,61
34	O_	102,10	7,25	-1,25
35	O_	102,25	7,21	-1,21
36	Mn	82,50	13,60	1,40
37	O_	81,03	7,19	-1,19
38	O_	81,53	7,21	-1,21
39	Mn	58,34	13,40	1,60
40	Mn	58,80	13,34	1,66
41	O_	81,84	7,18	-1,18
42	O_	83,09	7,16	-1,16
43	Mn	78,80	13,51	1,49
44	O_	83,89	7,16	-1,16
45	O_	81,76	7,14	-1,14
46	Mn	50,96	13,26	1,74
47	Mn	55,98	13,31	1,69
48	O_	79,98	7,16	-1,16
49	O_	79,63	7,17	-1,17
50	Mn	85,94	13,49	1,51
51	O_	173,60	7,05	-1,05
52	O_	267,02	7,07	-1,07
53	Mn	196,83	13,39	1,61
54	Mn	228,17	13,43	1,57
55	O_	357,56	7,13	-1,13
56	O_	394,60	7,14	-1,14
57	Mn	1102,33	14,05	0,95
58	O_	153,86	7,17	-1,17
59	O_	146,75	7,19	-1,19
60	Mn	117,14	13,43	1,57
61	Mn	112,39	13,40	1,60
62	O_	103,35	7,25	-1,25
63	O_	102,17	7,21	-1,21
64	Mn	82,73	13,55	1,45
65	O_	81,15	7,19	-1,19
66	O_	81,58	7,19	-1,19
67	Mn	58,30	13,41	1,59
68	Mn	58,91	13,41	1,59
69	O_	81,93	7,19	-1,19

70	O_	81,55	7,18	-1,18
71	Mn	79,19	13,50	1,50
72	O_	81,63	7,13	-1,13
73	O_	81,06	7,13	-1,13
74	Mn	50,84	13,26	1,74
75	Mn	55,30	13,34	1,66
76	O_	80,27	7,16	-1,16
77	O_	81,30	7,19	-1,19
78	Mn	85,43	13,48	1,52
79	O_	169,76	7,05	-1,05
80	O_	245,24	7,06	-1,06
81	Mn	199,95	13,39	1,61
82	Mn	226,38	13,38	1,62
83	O_	358,39	7,13	-1,13
84	O_	397,35	7,13	-1,13
85	Mn	1096,60	14,05	0,95
86	O_	151,93	7,17	-1,17
87	O_	147,42	7,19	-1,19
88	Mn	117,22	13,43	1,57
89	Mn	113,60	13,39	1,61
90	O_	102,69	7,25	-1,25
91	O_	101,48	7,21	-1,21
92	Mn	82,46	13,54	1,46
93	O_	81,19	7,18	-1,18
94	O_	81,49	7,20	-1,20
95	Mn	58,39	13,37	1,63
96	Mn	58,99	13,39	1,61
97	O_	82,35	7,18	-1,18
98	O_	81,32	7,18	-1,18
99	Mn	78,86	13,51	1,49
100	O_	82,22	7,13	-1,13
101	O_	83,18	7,15	-1,15
102	Mn	56,44	13,39	1,61
103	Mn	55,75	13,31	1,69
104	O_	80,13	7,16	-1,16
105	O_	79,20	7,16	-1,16
106	Mn	86,38	13,48	1,52
107	O_	266,61	7,08	-1,08
108	O_	243,61	7,08	-1,08
109	Mn	214,45	13,38	1,62
110	Mn	221,60	13,49	1,51
111	O_	356,66	7,13	-1,13
112	O_	395,72	7,14	-1,14
Total		18347,17	1104,88	-0,88

Tabela 10B: Cargas de Bader da superfície (001)-2 de Mn₃O₄

ID	Átomo	Volume(a.u.)	Número de elétrons	Carga topológica
1	Mn	599,00	13,64	1,36
2	O ₋	278,87	7,20	-1,20
3	O ₋	201,15	7,24	-1,24
4	Mn	126,03	13,41	1,59
5	Mn	171,53	13,42	1,58
6	O ₋	261,48	7,20	-1,20
7	O ₋	183,15	7,20	-1,20
8	Mn	83,29	13,57	1,43
9	O ₋	81,91	7,22	-1,22
10	O ₋	84,14	7,21	-1,21
11	Mn	61,23	13,41	1,59
12	Mn	60,73	13,38	1,62
13	O ₋	82,48	7,20	-1,20
14	O ₋	82,15	7,21	-1,21
15	Mn	80,24	13,53	1,47
16	O ₋	83,49	7,17	-1,17
17	O ₋	81,91	7,14	-1,14
18	Mn	53,02	13,28	1,72
19	Mn	52,17	13,27	1,73
20	O ₋	82,46	7,16	-1,16
21	O ₋	80,59	7,16	-1,16
22	Mn	86,57	13,49	1,51
23	O ₋	199,22	7,08	-1,08
24	O ₋	196,36	7,05	-1,05
25	Mn	180,35	13,38	1,62
26	Mn	299,71	13,38	1,62
27	O ₋	412,73	7,14	-1,14
28	O ₋	427,00	7,13	-1,13
29	Mn	625,02	13,64	1,36
30	O ₋	207,97	7,20	-1,20
31	O ₋	206,64	7,23	-1,23
32	Mn	114,97	13,41	1,59
33	Mn	159,99	13,44	1,56
34	O ₋	390,22	7,19	-1,19
35	O ₋	147,33	7,22	-1,22
36	Mn	83,62	13,60	1,40
37	O ₋	82,61	7,19	-1,19

38	O_	84,17	7,22	-1,22
39	Mn	59,99	13,47	1,53
40	Mn	61,68	13,39	1,61
41	O_	78,82	7,19	-1,19
42	O_	85,17	7,24	-1,24
43	Mn	79,41	13,63	1,37
44	O_	83,77	7,19	-1,19
45	O_	82,07	7,13	-1,13
46	Mn	52,78	13,27	1,73
47	Mn	52,93	13,28	1,72
48	O_	81,72	7,15	-1,15
49	O_	80,57	7,16	-1,16
50	Mn	85,52	13,49	1,51
51	O_	192,89	7,08	-1,08
52	O_	208,32	7,06	-1,06
53	Mn	181,05	13,39	1,61
54	Mn	234,57	13,38	1,62
55	O_	407,99	7,14	-1,14
56	O_	435,15	7,13	-1,13
57	Mn	554,21	13,64	1,36
58	O_	203,57	7,21	-1,21
59	O_	278,65	7,21	-1,21
60	Mn	125,69	13,42	1,58
61	Mn	169,74	13,44	1,56
62	O_	243,03	7,20	-1,20
63	O_	203,29	7,21	-1,21
64	Mn	82,38	13,59	1,41
65	O_	81,94	7,21	-1,21
66	O_	84,22	7,21	-1,21
67	Mn	60,47	13,40	1,60
68	Mn	60,33	13,36	1,64
69	O_	78,45	7,19	-1,19
70	O_	81,38	7,21	-1,21
71	Mn	80,35	13,52	1,48
72	O_	82,33	7,16	-1,16
73	O_	83,12	7,17	-1,17
74	Mn	54,91	13,30	1,70
75	Mn	54,10	13,27	1,73
76	O_	80,61	7,15	-1,15
77	O_	84,15	7,18	-1,18
78	Mn	85,33	13,50	1,50
79	O_	183,47	7,09	-1,09
80	O_	210,47	7,07	-1,07
81	Mn	174,59	13,40	1,60

82	Mn	231,25	13,39	1,61
83	O ₋	424,10	7,13	-1,13
84	O ₋	428,09	7,13	-1,13
85	Mn	313,63	13,61	1,39
86	O ₋	218,95	7,23	-1,23
87	O ₋	205,12	7,22	-1,22
88	Mn	126,47	13,42	1,58
89	Mn	162,28	13,46	1,54
90	O ₋	173,72	7,20	-1,20
91	O ₋	382,03	7,20	-1,20
92	Mn	82,31	13,60	1,40
93	O ₋	82,26	7,19	-1,19
94	O ₋	84,72	7,22	-1,22
95	Mn	63,06	13,47	1,53
96	Mn	60,10	13,37	1,63
97	O ₋	78,50	7,19	-1,19
98	O ₋	80,62	7,19	-1,19
99	Mn	79,35	13,52	1,48
100	O ₋	82,85	7,15	-1,15
101	O ₋	83,97	7,17	-1,17
102	Mn	61,67	13,39	1,61
103	Mn	52,53	13,27	1,73
104	O ₋	80,68	7,16	-1,16
105	O ₋	81,08	7,16	-1,16
106	Mn	85,99	13,49	1,51
107	O ₋	291,80	7,08	-1,08
108	O ₋	181,12	7,05	-1,05
109	Mn	206,50	13,39	1,61
110	Mn	221,73	13,38	1,62
111	O ₋	414,31	7,13	-1,13
112	O ₋	425,67	7,14	-1,14
Total		18347,17	1104,00	0,00

Tabela 11B: Cargas de Bader do sistema HAsO3_(001)-1_Mn3O4

ID	Átomo	Volume(a.u.)	Número de elétrons	Carga topológica
1	Mn	1021,73	14,04	0,96
2	O ₋	151,05	7,17	-1,17
3	O ₋	147,38	7,19	-1,19
4	Mn	118,97	13,43	1,57
5	Mn	113,32	13,40	1,60
6	O ₋	102,51	7,24	-1,24
7	O ₋	100,96	7,21	-1,21

8	Mn	80,58	13,51	1,49
9	O_	81,85	7,17	-1,17
10	O_	81,91	7,20	-1,20
11	Mn	58,13	13,36	1,64
12	Mn	58,74	13,34	1,66
13	O_	83,27	7,18	-1,18
14	O_	84,26	7,18	-1,18
15	Mn	79,48	13,50	1,50
16	O_	84,30	7,17	-1,17
17	O_	81,47	7,14	-1,14
18	Mn	56,17	13,33	1,67
19	Mn	52,27	13,25	1,75
20	O_	82,19	7,17	-1,17
21	O_	78,93	7,14	-1,14
22	Mn	84,50	13,49	1,51
23	O_	229,53	7,06	-1,06
24	O_	182,22	7,06	-1,06
25	Mn	130,02	13,39	1,61
26	Mn	59,45	13,25	1,75
27	O_	292,51	7,13	-1,13
28	O_	153,65	7,10	-1,10
29	Mn	975,95	14,05	0,95
30	O_	149,68	7,17	-1,17
31	O_	146,55	7,19	-1,19
32	Mn	117,25	13,42	1,58
33	Mn	114,11	13,40	1,60
34	O_	102,75	7,25	-1,25
35	O_	101,73	7,21	-1,21
36	Mn	80,72	13,52	1,48
37	O_	81,77	7,19	-1,19
38	O_	82,53	7,18	-1,18
39	Mn	58,16	13,36	1,64
40	Mn	59,01	13,35	1,65
41	O_	84,38	7,20	-1,20
42	O_	83,59	7,15	-1,15
43	Mn	80,31	13,51	1,49
44	O_	85,46	7,18	-1,18
45	O_	80,93	7,12	-1,12
46	Mn	51,15	13,26	1,74

47	Mn	54,80	13,27	1,73
48	O_	84,83	7,18	-1,18
49	O_	81,48	7,17	-1,17
50	Mn	84,68	13,48	1,52
51	O_	163,84	7,03	-1,03
52	O_	200,64	7,08	-1,08
53	Mn	192,52	13,43	1,57
54	Mn	156,58	13,38	1,62
55	O_	144,75	7,11	-1,11
56	O_	253,88	7,14	-1,14
57	Mn	897,38	14,04	0,96
58	O_	152,33	7,17	-1,17
59	O_	145,58	7,19	-1,19
60	Mn	118,51	13,43	1,57
61	Mn	113,52	13,40	1,60
62	O_	102,47	7,25	-1,25
63	O_	101,63	7,21	-1,21
64	Mn	84,07	13,58	1,42
65	O_	82,51	7,17	-1,17
66	O_	82,07	7,19	-1,19
67	Mn	57,91	13,37	1,63
68	Mn	58,72	13,35	1,65
69	O_	81,06	7,18	-1,18
70	O_	83,60	7,17	-1,17
71	Mn	79,76	13,58	1,42
72	O_	81,80	7,16	-1,16
73	O_	83,59	7,18	-1,18
74	Mn	58,72	13,37	1,63
75	Mn	58,01	13,34	1,66
76	O_	79,68	7,13	-1,13
77	O_	81,87	7,18	-1,18
78	Mn	83,64	13,48	1,52
79	O_	96,37	7,21	-1,21
80	O_	172,39	7,11	-1,11
81	Mn	52,50	13,23	1,77
82	Mn	127,78	13,37	1,63
83	O_	268,39	7,14	-1,14
84	O_	127,29	7,07	-1,07
85	Mn	821,44	14,04	0,96

86	O_	151,14	7,17	-1,17
87	O_	143,91	7,19	-1,19
88	Mn	117,79	13,43	1,57
89	Mn	113,94	13,40	1,60
90	O_	102,94	7,25	-1,25
91	O_	101,16	7,21	-1,21
92	Mn	81,33	13,51	1,49
93	O_	81,87	7,19	-1,19
94	O_	83,59	7,17	-1,17
95	Mn	57,90	13,36	1,64
96	Mn	59,03	13,34	1,66
97	O_	83,04	7,20	-1,20
98	O_	81,34	7,19	-1,19
99	Mn	81,86	13,53	1,47
100	O_	81,19	7,14	-1,14
101	O_	84,62	7,19	-1,19
102	Mn	57,85	13,36	1,64
103	Mn	58,25	13,31	1,69
104	O_	81,43	7,16	-1,16
105	O_	80,09	7,18	-1,18
106	Mn	84,63	13,49	1,51
107	O_	120,33	7,08	-1,08
108	O_	86,80	7,24	-1,24
109	Mn	132,96	13,39	1,61
110	Mn	195,73	13,37	1,63
111	O_	124,37	7,08	-1,08
112	O_	175,52	7,15	-1,15
113	O_	734,96	7,60	-1,60
114	As	817,17	1,94	3,06
115	O_	512,99	7,50	-1,50
116	O_	461,32	7,59	-1,59
117	H_	723,94	0,37	0,63
118	H_	11,51	0,33	0,67
119	H_	60,67	0,37	0,63
Total		18347,17	1130,03	-0,03

Tabela 12B: Cargas de Bader do sistema H₂AsO₄_(001)-1_Mn₃O₄

ID	Átomo	Volume(a.u.)	Número de elétrons	Carga topológica
----	-------	--------------	--------------------	------------------

1	Mn	799,62	14,04	0,96
2	O_	151,88	7,17	-1,17
3	O_	146,71	7,19	-1,19
4	Mn	117,86	13,42	1,58
5	Mn	114,57	13,40	1,60
6	O_	101,59	7,25	-1,25
7	O_	102,50	7,21	-1,21
8	Mn	80,51	13,51	1,49
9	O_	80,98	7,19	-1,19
10	O_	81,73	7,20	-1,20
11	Mn	58,39	13,37	1,63
12	Mn	58,61	13,34	1,66
13	O_	82,82	7,19	-1,19
14	O_	81,96	7,15	-1,15
15	Mn	79,32	13,51	1,49
16	O_	83,91	7,17	-1,17
17	O_	80,63	7,16	-1,16
18	Mn	50,84	13,25	1,75
19	Mn	53,03	13,25	1,75
20	O_	81,99	7,18	-1,18
21	O_	79,19	7,14	-1,14
22	Mn	83,53	13,49	1,51
23	O_	115,17	7,01	-1,01
24	O_	145,39	7,08	-1,08
25	Mn	105,12	13,39	1,61
26	Mn	120,41	13,40	1,60
27	O_	291,08	7,14	-1,14
28	O_	242,90	7,13	-1,13
29	Mn	746,83	14,04	0,96
30	O_	151,30	7,17	-1,17
31	O_	147,22	7,19	-1,19
32	Mn	118,45	13,43	1,57
33	Mn	113,82	13,40	1,60
34	O_	103,07	7,24	-1,24
35	O_	102,23	7,21	-1,21
36	Mn	81,50	13,53	1,47
37	O_	81,66	7,18	-1,18
38	O_	82,14	7,19	-1,19
39	Mn	58,30	13,36	1,64

40	Mn	58,67	13,35	1,65
41	O_	82,30	7,18	-1,18
42	O_	83,68	7,15	-1,15
43	Mn	79,17	13,53	1,47
44	O_	85,00	7,18	-1,18
45	O_	81,63	7,14	-1,14
46	Mn	51,19	13,26	1,74
47	Mn	53,14	13,26	1,74
48	O_	81,62	7,17	-1,17
49	O_	78,92	7,14	-1,14
50	Mn	87,29	13,48	1,52
51	O_	140,04	7,05	-1,05
52	O_	119,98	7,06	-1,06
53	Mn	153,95	13,39	1,61
54	Mn	206,61	13,37	1,63
55	O_	226,35	7,12	-1,12
56	O_	300,75	7,14	-1,14
57	Mn	832,78	14,03	0,97
58	O_	150,73	7,17	-1,17
59	O_	145,53	7,19	-1,19
60	Mn	116,06	13,43	1,57
61	Mn	113,32	13,40	1,60
62	O_	103,03	7,25	-1,25
63	O_	101,07	7,21	-1,21
64	Mn	83,32	13,53	1,47
65	O_	81,18	7,18	-1,18
66	O_	81,54	7,20	-1,20
67	Mn	57,94	13,36	1,64
68	Mn	58,86	13,35	1,65
69	O_	81,09	7,18	-1,18
70	O_	81,52	7,18	-1,18
71	Mn	79,61	13,51	1,49
72	O_	80,61	7,13	-1,13
73	O_	83,39	7,17	-1,17
74	Mn	57,69	13,35	1,65
75	Mn	57,17	13,32	1,68
76	O_	79,76	7,14	-1,14
77	O_	81,69	7,19	-1,19
78	Mn	83,25	13,49	1,51

79	O_	123,20	7,29	-1,29
80	O_	160,74	7,15	-1,15
81	Mn	61,26	13,33	1,67
82	Mn	60,12	13,28	1,72
83	O_	159,72	7,14	-1,14
84	O_	109,31	7,12	-1,12
85	Mn	813,62	14,03	0,97
86	O_	145,33	7,17	-1,17
87	O_	141,93	7,18	-1,18
88	Mn	117,69	13,43	1,57
89	Mn	111,05	13,40	1,60
90	O_	103,54	7,25	-1,25
91	O_	102,27	7,21	-1,21
92	Mn	83,19	13,53	1,47
93	O_	81,45	7,17	-1,17
94	O_	82,25	7,18	-1,18
95	Mn	58,04	13,35	1,65
96	Mn	59,25	13,36	1,64
97	O_	81,53	7,18	-1,18
98	O_	81,72	7,18	-1,18
99	Mn	78,90	13,50	1,50
100	O_	81,94	7,13	-1,13
101	O_	84,01	7,18	-1,18
102	Mn	57,87	13,35	1,65
103	Mn	54,55	13,26	1,74
104	O_	80,75	7,11	-1,11
105	O_	82,28	7,15	-1,15
106	Mn	86,23	13,47	1,53
107	O_	200,99	7,08	-1,08
108	O_	125,17	7,06	-1,06
109	Mn	143,24	13,56	1,44
110	Mn	141,51	13,38	1,62
111	O_	110,49	7,10	-1,10
112	O_	177,45	7,13	-1,13
113	O_	890,26	7,65	-1,65
114	As	1,90	0,14	4,86
115	O_	433,97	7,74	-1,74
116	O_	899,19	7,65	-1,65
117	O_	314,18	7,79	-1,79

118	H_	543,12	0,36	0,64
119	H_	71,65	0,33	0,67
120	H_	830,11	0,34	0,66
Total		18347,17	1136,21	-0,21

Tabela 13B: Cargas de Bader do sistema HAsO3_(001)-2_Mn3O4

ID	Átomo	Volume(a.u.)	Número de elétrons	Carga topológica
1	Mn	315,40	13,69	1,31
2	O_	194,59	7,16	-1,16
3	O_	171,41	7,22	-1,22
4	Mn	82,26	13,47	1,53
5	Mn	131,38	13,38	1,62
6	O_	119,80	7,18	-1,18
7	O_	137,63	7,21	-1,21
8	Mn	86,24	13,52	1,48
9	O_	81,96	7,20	-1,20
10	O_	83,53	7,22	-1,22
11	Mn	60,80	13,41	1,59
12	Mn	60,64	13,36	1,64
13	O_	90,22	7,18	-1,18
14	O_	82,38	7,18	-1,18
15	Mn	79,63	13,52	1,48
16	O_	84,52	7,17	-1,17
17	O_	81,26	7,14	-1,14
18	Mn	51,85	13,25	1,75
19	Mn	51,64	13,26	1,74
20	O_	82,07	7,16	-1,16
21	O_	80,15	7,16	-1,16
22	Mn	86,42	13,48	1,52
23	O_	194,53	7,08	-1,08
24	O_	194,03	7,05	-1,05
25	Mn	163,96	13,38	1,62
26	Mn	209,61	13,38	1,62
27	O_	356,01	7,14	-1,14
28	O_	324,72	7,13	-1,13
29	Mn	358,91	13,62	1,38
30	O_	92,79	7,26	-1,26
31	O_	130,75	7,25	-1,25

32	Mn	103,94	13,40	1,60
33	Mn	80,93	13,54	1,46
34	O_	104,38	7,23	-1,23
35	O_	130,25	7,21	-1,21
36	Mn	81,35	13,59	1,41
37	O_	82,24	7,22	-1,22
38	O_	84,04	7,22	-1,22
39	Mn	61,09	13,38	1,62
40	Mn	60,23	13,36	1,64
41	O_	81,65	7,19	-1,19
42	O_	86,50	7,17	-1,17
43	Mn	79,38	13,55	1,45
44	O_	84,05	7,15	-1,15
45	O_	81,70	7,15	-1,15
46	Mn	51,60	13,25	1,75
47	Mn	52,35	13,26	1,74
48	O_	81,88	7,15	-1,15
49	O_	79,99	7,16	-1,16
50	Mn	85,38	13,49	1,51
51	O_	187,27	7,09	-1,09
52	O_	195,92	7,06	-1,06
53	Mn	177,70	13,39	1,61
54	Mn	210,64	13,38	1,62
55	O_	300,79	7,13	-1,13
56	O_	359,34	7,14	-1,14
57	Mn	118,58	13,56	1,44
58	O_	171,42	7,25	-1,25
59	O_	178,39	7,19	-1,19
60	Mn	93,33	13,42	1,58
61	Mn	119,72	13,63	1,37
62	O_	193,53	7,24	-1,24
63	O_	169,88	7,29	-1,29
64	Mn	81,16	13,59	1,41
65	O_	83,87	7,20	-1,20
66	O_	83,58	7,23	-1,23
67	Mn	68,45	13,44	1,56
68	Mn	63,73	13,42	1,58
69	O_	78,40	7,21	-1,21
70	O_	81,48	7,22	-1,22

71	Mn	80,23	13,52	1,48
72	O_	81,27	7,16	-1,16
73	O_	82,79	7,18	-1,18
74	Mn	53,66	13,27	1,73
75	Mn	55,79	13,30	1,70
76	O_	80,07	7,15	-1,15
77	O_	83,04	7,19	-1,19
78	Mn	84,99	13,51	1,49
79	O_	170,69	7,07	-1,07
80	O_	195,19	7,08	-1,08
81	Mn	152,89	13,39	1,61
82	Mn	209,08	13,39	1,61
83	O_	381,22	7,13	-1,13
84	O_	352,41	7,13	-1,13
85	Mn	133,14	13,59	1,41
86	O_	137,89	7,18	-1,18
87	O_	99,42	7,20	-1,20
88	Mn	109,82	13,42	1,58
89	Mn	94,45	13,39	1,61
90	O_	134,73	7,19	-1,19
91	O_	115,51	7,20	-1,20
92	Mn	81,51	13,59	1,41
93	O_	82,35	7,20	-1,20
94	O_	82,05	7,20	-1,20
95	Mn	61,01	13,39	1,61
96	Mn	59,45	13,36	1,64
97	O_	78,79	7,19	-1,19
98	O_	80,03	7,21	-1,21
99	Mn	79,53	13,52	1,48
100	O_	81,92	7,15	-1,15
101	O_	83,63	7,17	-1,17
102	Mn	58,45	13,35	1,65
103	Mn	52,93	13,27	1,73
104	O_	80,67	7,16	-1,16
105	O_	80,44	7,15	-1,15
106	Mn	85,57	13,49	1,51
107	O_	251,96	7,07	-1,07
108	O_	167,87	7,05	-1,05
109	Mn	190,87	13,39	1,61

110	Mn	219,78	13,39	1,61
111	O_	321,33	7,13	-1,13
112	O_	364,86	7,14	-1,14
113	O_	772,61	7,63	-1,63
114	As	797,83	2,04	2,96
115	O_	326,30	7,49	-1,49
116	O_	769,48	7,78	-1,78
117	H_	369,44	0,38	0,62
118	H_	642,19	0,40	0,60
119	H_	244,85	0,41	0,59
Total		18347,17	1129,88	0,12

Tabela 14B: Cargas de Bader do sistema H₂AsO₄_(001)-2_Mn₃O₄

ID	Átomo	Volume(a.u.)	Número de elétrons	Carga topológica
1	Mn	320,79	13,67	1,33
2	O_	186,23	7,17	-1,17
3	O_	167,85	7,21	-1,21
4	Mn	87,64	13,46	1,54
5	Mn	136,27	13,39	1,61
6	O_	125,79	7,18	-1,18
7	O_	142,91	7,22	-1,22
8	Mn	85,94	13,51	1,49
9	O_	81,63	7,19	-1,19
10	O_	83,38	7,21	-1,21
11	Mn	60,36	13,40	1,60
12	Mn	60,79	13,38	1,62
13	O_	89,20	7,17	-1,17
14	O_	82,45	7,20	-1,20
15	Mn	79,75	13,52	1,48
16	O_	84,07	7,15	-1,15
17	O_	81,71	7,14	-1,14
18	Mn	52,55	13,28	1,72
19	Mn	51,77	13,26	1,74
20	O_	82,17	7,17	-1,17
21	O_	80,32	7,15	-1,15
22	Mn	86,82	13,48	1,52
23	O_	188,62	7,08	-1,08
24	O_	193,99	7,05	-1,05

25	Mn	153,79	13,38	1,62
26	Mn	185,67	13,38	1,62
27	O_	336,26	7,14	-1,14
28	O_	283,61	7,13	-1,13
29	Mn	333,79	13,62	1,38
30	O_	100,05	7,26	-1,26
31	O_	147,11	7,25	-1,25
32	Mn	109,44	13,41	1,59
33	Mn	105,11	13,50	1,50
34	O_	108,30	7,23	-1,23
35	O_	155,86	7,22	-1,22
36	Mn	81,33	13,59	1,41
37	O_	81,86	7,19	-1,19
38	O_	84,18	7,23	-1,23
39	Mn	61,42	13,40	1,60
40	Mn	60,71	13,38	1,62
41	O_	81,14	7,20	-1,20
42	O_	86,41	7,16	-1,16
43	Mn	79,49	13,68	1,32
44	O_	84,11	7,15	-1,15
45	O_	81,50	7,13	-1,13
46	Mn	51,59	13,25	1,75
47	Mn	52,62	13,28	1,72
48	O_	81,90	7,16	-1,16
49	O_	80,28	7,15	-1,15
50	Mn	85,63	13,49	1,51
51	O_	180,50	7,09	-1,09
52	O_	185,43	7,06	-1,06
53	Mn	170,81	13,39	1,61
54	Mn	196,03	13,38	1,62
55	O_	253,22	7,13	-1,13
56	O_	296,41	7,14	-1,14
57	Mn	107,91	13,55	1,45
58	O_	164,10	7,24	-1,24
59	O_	173,89	7,19	-1,19
60	Mn	88,23	13,43	1,57
61	Mn	120,25	13,59	1,41
62	O_	169,96	7,24	-1,24
63	O_	147,67	7,32	-1,32

64	Mn	81,41	13,59	1,41
65	O_	83,83	7,20	-1,20
66	O_	83,84	7,23	-1,23
67	Mn	68,25	13,45	1,55
68	Mn	63,03	13,40	1,60
69	O_	78,62	7,20	-1,20
70	O_	81,40	7,21	-1,21
71	Mn	80,10	13,53	1,47
72	O_	81,73	7,15	-1,15
73	O_	82,60	7,18	-1,18
74	Mn	53,54	13,27	1,73
75	Mn	55,52	13,29	1,71
76	O_	80,27	7,15	-1,15
77	O_	83,06	7,19	-1,19
78	Mn	84,96	13,51	1,49
79	O_	166,64	7,07	-1,07
80	O_	191,04	7,08	-1,08
81	Mn	141,38	13,39	1,61
82	Mn	181,98	13,39	1,61
83	O_	347,87	7,13	-1,13
84	O_	289,12	7,13	-1,13
85	Mn	129,86	13,58	1,42
86	O_	136,59	7,18	-1,18
87	O_	104,01	7,23	-1,23
88	Mn	110,77	13,42	1,58
89	Mn	97,35	13,39	1,61
90	O_	135,99	7,19	-1,19
91	O_	116,26	7,22	-1,22
92	Mn	81,51	13,60	1,40
93	O_	81,99	7,19	-1,19
94	O_	82,25	7,20	-1,20
95	Mn	60,69	13,38	1,62
96	Mn	59,40	13,36	1,64
97	O_	78,67	7,19	-1,19
98	O_	79,89	7,21	-1,21
99	Mn	79,48	13,52	1,48
100	O_	81,89	7,14	-1,14
101	O_	83,69	7,17	-1,17
102	Mn	58,47	13,36	1,64

103	Mn	52,77	13,26	1,74
104	O_	80,90	7,16	-1,16
105	O_	80,51	7,16	-1,16
106	Mn	85,46	13,49	1,51
107	O_	223,73	7,07	-1,07
108	O_	159,51	7,05	-1,05
109	Mn	180,46	13,39	1,61
110	Mn	208,53	13,39	1,61
111	O_	256,12	7,13	-1,13
112	O_	298,86	7,14	-1,14
113	O_	724,39	7,64	-1,64
114	As	1,85	0,14	4,86
115	O_	471,05	7,80	-1,80
116	O_	905,28	7,65	-1,65
117	O_	320,83	7,81	-1,81
118	H_	860,73	0,36	0,64
119	H_	327,03	0,34	0,66
120	H_	889,66	0,37	0,63
Total		18347,17	1135,96	0,04

MATERIAL SUPLEMENTAR C: Akaganeita – *bulk*

Tabela 1C: Teste de magnetização de spin na akaganeita (modelo i), Cálculos DFT realizados utilizando funcional de XC GGA/PW91, malha de pontos k 3x3x3 e E_{cut} 40 Ry,

átomo da célula unitária				Energia (Ry)	MAGNETIZAÇÃO (μ_B)	
Fe1	Fe2	Fe3	Fe4		TOTAL (TM)	ABSOLUTA (AM)
<i>Up</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	-2616,05621	-35,2	35,3
<i>Up</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	-2616,16975	-17,6	33,9
<i>Up</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	-2616,16975	-17,6	33,9
<i>Up</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	-2616,28462	0,0	32,7
<i>Up</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	-2616,17740	-17,9	33,7
<i>Up</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	-2616,28907	0,0	32,2
<i>Up</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	-2616,06446	0,0	35,1
<i>Up</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	-2616,17740	17,9	33,7
<i>Down</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	-2616,17740	-17,9	33,7
<i>Down</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	-2616,06446	0,0	35,1
<i>Down</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	-2616,28907	0,0	32,2

<i>Down</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	-2616,17740	17,9	33,7
<i>Down</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	-2616,28462	0,0	32,7
<i>Down</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	-2616,16975	17,7	33,9
<i>Down</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	-2616,16975	17,7	33,9
<i>Down</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	-2616,05621	35,3	35,3

Tabela 2C: Teste de magnetização de spin na akaganeita (modelo ii), Cálculos DFT realizados utilizando funcional de XC GGA/PW91, malha de pontos k 3x3x3 e E_{cut} 40 Ry,

ÁTOMO DA CÉLULA UNITÁRIA				Energia (Ry)	MAGNETIZAÇÃO (μ_B)	
Fe1	Fe2	Fe3	Fe4		TOTAL (TM)	ABSOLUTA (AM)
<i>Up</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	-2549,81727	-35,8	35,9
<i>Up</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	-2549,93435	-18,1	34,4
<i>Up</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	-2549,93427	-18,1	34,4
<i>Up</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	-2550,05426	0,0	33,0
<i>Up</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	-2549,94186	-18,2	34,2
<i>Up</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	-2550,05823	0,0	32,5
<i>Up</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	-2549,82634	0,0	35,6
<i>Up</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	-2549,94185	18,2	34,2
<i>Down</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	-2549,94185	-18,2	34,2
<i>Down</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	-2549,82634	0,0	35,6
<i>Down</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	-2550,05823	0,0	32,5
<i>Down</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	-2549,94186	18,2	34,2
<i>Down</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	<i>up</i>	-2550,05426	0,0	33,0
<i>Down</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	<i>down</i>	-2549,93427	18,2	34,4
<i>Down</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	<i>up</i>	-2549,93435	18,1	34,4
<i>Down</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	<i>down</i>	-2549,81727	35,9	35,9

Tabela 3C: Variação da energia por átomo da akaganeita (modelo i) em função da energia de corte (E_{cut}), Cálculos DFT realizados utilizando funcional de XC GGA/PW91 e malha de pontos k 3x3x3,

E_{cut}	TM	AM	Energia (Ry)	E-E ₀ /átomo (Ry)
30	0,00	32,17	-2616,23359	0,00551
35	0,00	32,17	-2616,24991	0,00506
40	0,00	32,17	-2616,28849	0,00399
45	0,00	32,17	-2616,33614	0,00266
50	0,00	32,18	-2616,36928	0,00174
55	0,00	32,18	-2616,38296	0,00136
60	0,00	32,18	-2616,38688	0,00125
65	0,00	32,18	-2616,38846	0,00121

70	0,00	32,18	-2616,39305	0,00108
75	0,00	32,18	-2616,40208	0,00083
80	0,00	32,18	-2616,41323	0,00052
85	0,00	32,18	-2616,42383	0,00023
90	0,00	32,18	-2616,43201	0,00000

Tabela 4C: Variação da energia por átomo da akaganeita (modelo ii) em função da energia de corte (E_{cut}), Cálculos DFT realizados utilizando funcional de XC GGA/PW91 e malha de pontos k $3 \times 3 \times 3$,

E_{cut}	TM	AM	Energia (Ry)	E- E_0 /átomo (Ry)
30	0,00	32,50	-2550,00341	0,00617
35	0,00	32,50	-2550,01998	0,00565
40	0,00	32,50	-2550,05789	0,00446
45	0,00	32,51	-2550,10571	0,00297
50	0,00	32,51	-2550,13895	0,00193
55	0,00	32,51	-2550,15216	0,00152
60	0,00	32,51	-2550,15613	0,00139
65	0,00	32,51	-2550,15753	0,00135
70	0,00	32,51	-2550,16191	0,00121
75	0,00	32,51	-2550,17099	0,00093
80	0,00	32,51	-2550,18206	0,00058
85	0,00	32,52	-2550,19253	0,00026
90	0,00	32,52	-2550,20070	0,00000

Tabela 5C: Variação da energia por átomo da akaganeita (modelo i) em função da malha de pontos k , Cálculos DFT realizados utilizando funcional de XC GGA/PW91 e energia de corte 90/900 Ry,

Pontos k	TM	AM	Energia (Ry)	E- E_0 /átomo (Ry)
1x1x1	0,00	34,05	-2617,48324	0,00000
1x1x3	0,00	32,18	-2616,43018	0,02925
2x2x2	0,00	32,69	-2616,54490	0,02607
2x2x4	0,00	32,35	-2616,44674	0,02879
2x2x6	0,00	32,31	-2616,44406	0,02887
3x3x3	0,00	32,42	-2616,45634	0,02852
3x3x6	0,00	32,31	-2616,44405	0,02887
4x4x4	0,00	32,35	-2616,44672	0,02879
5x5x5	0,00	32,33	-2616,44444	0,02886
6x6x6	0,00	32,31	-2616,44406	0,02887
7x7x7	0,00	32,31	-2616,44404	0,02887
8x8x8	0,00	32,30	-2616,44408	0,02887

Tabela 6C: Variação da energia por átomo da akaganeita (modelo ii) em função da malha de pontos k , Cálculos DFT realizados utilizando funcional de XC GGA/PW91 e energia de corte 90/900 Ry,

Pontos k	TM	AM	Energia (Ry)	E-E ₀ /átomo (Ry)
1x1x1	0,00	34,15	-2550,97291	0,00000
1x1x3	0,00	32,52	-2550,19847	0,02420
2x2x2	0,00	32,88	-2550,26055	0,02226
2x2x4	0,00	32,60	-2550,20914	0,02387
2x2x6	0,00	32,59	-2550,20728	0,02393
3x3x3	0,00	32,65	-2550,21366	0,02373
3x3x6	0,00	32,59	-2550,20728	0,02393
4x4x4	0,00	32,60	-2550,20912	0,02387
5x5x5	0,00	32,60	-2550,20757	0,02392
6x6x6	0,00	32,59	-2550,20728	0,02393
7x7x7	0,00	32,59	-2550,20722	0,02393
8x8x8	0,00	32,59	-2550,20722	0,02393

Análise QTAIM

Tabela 7C: Pontos críticos (pc) QTAIM do sistema FeOOH_HCl (modelo i)

PC	Coordenadas cristalográficas			Átomo	ρ	grad	laplaciano
nep	0,34099664	0,85800170	0,00000262	Fe	1,467E+12	1,994E+06	-8,820E+18
nep	0,65899853	0,14200030	0,00000262	Fe	1,467E+12	1,894E+06	-8,820E+18
nep	0,14099866	0,33900068	0,00000262	Fe	1,467E+12	2,376E+06	-8,820E+18
nep	0,85899647	0,66100131	0,00000262	Fe	1,467E+12	2,392E+06	-8,820E+18
nep	0,28999734	0,66300133	0,00000262	O ₋	3,016E+10	2,022E+07	-2,650E+15
nep	0,70999778	0,33700067	0,00000262	O ₋	3,016E+10	1,876E+07	-2,650E+15
nep	0,02999780	0,65700129	0,00000262	O ₋	3,015E+10	1,940E+06	-2,650E+15
nep	0,96999737	0,34300066	0,00000262	O ₋	3,015E+10	2,663E+06	-2,650E+15
nep	0,35699850	0,29300056	0,00000262	O ₋	3,016E+10	1,211E+07	-2,650E+15
nep	0,64299668	0,70700139	0,00000262	O ₋	3,016E+10	1,210E+07	-2,650E+15
nep	0,33199938	0,03900008	0,00000262	O ₋	3,015E+10	3,270E+06	-2,650E+15
nep	0,66799579	0,96100191	0,00000262	O ₋	3,015E+10	2,467E+06	-2,650E+15
nep	0,99999518	0,00000200	0,00000262	Cl	3,497E+11	2,936E+06	-3,797E+17
nep	0,62599782	0,36700075	0,00000262	H ₋	3,299E+07	2,880E+07	-4,554E+08
nep	0,37399731	0,63300125	0,00000262	H ₋	3,305E+07	2,867E+07	-4,554E+08
nep	0,40499823	0,34800069	0,00000262	H ₋	4,922E+07	5,886E+07	-5,949E+08
nep	0,59499695	0,65200131	0,00000262	H ₋	4,922E+07	5,883E+07	-5,865E+08
nep	0,87799829	0,10500023	0,00000262	H ₋	1,896E+07	4,346E+06	-3,546E+08
bcp	0,17579560	0,00078590	0,00000000	b10	4,816E+05	2,980E-05	-3,001E+06

bcp	0,91138555	0,20310506	0,00000000	b11	8,612E+05	6,483E-05	-3,577E+07
bcp	0,52493649	0,81475940	1,00000000	b20	8,756E+05	6,588E-05	-1,076E+06
bcp	0,08441969	0,91612693	0,68042099	b08	1,385E+06	1,346E-05	4,068E+06
bcp	0,43572316	0,39780415	0,19102524	b04	1,594E+06	1,418E-06	5,159E+06
bcp	0,06364824	0,10235462	0,30973500	b16	1,598E+06	1,332E-06	4,893E+06
bcp	0,49883628	0,50079730	1,00000000	b01	2,097E+06	5,030E-06	1,542E+07
bcp	0,35406771	0,62210700	0,30858344	b05	3,959E+06	3,495E-05	9,557E+06
bcp	0,25385690	0,18184164	0,50000000	b15	4,138E+06	1,544E-06	1,269E+07
bcp	0,24616993	0,31815194	1,00000000	b06	4,145E+06	3,495E-05	-6,813E+06
bcp	0,31726267	0,76244501	0,00000000	b21	6,472E+06	4,015E-05	1,313E+07
bcp	0,68338098	0,23724037	1,00000000	b09	6,659E+06	5,100E-05	1,046E+07
bcp	0,72541896	0,15084108	0,75827945	b03	7,269E+06	2,372E-06	3,118E+07
bcp	0,77486385	0,34872639	0,74076370	b14	7,504E+06	1,156E-05	2,947E+07
bcp	0,35945788	0,22707698	0,25918485	b07	7,615E+06	4,727E-06	2,803E+07
bcp	0,64050723	0,77292577	0,25915416	b12	7,618E+06	5,497E-06	2,800E+07
bcp	0,09560474	0,64989428	0,74781872	b23	8,162E+06	1,173E-05	3,037E+07
bcp	0,40443980	0,84989962	0,75236308	b19	8,180E+06	3,811E-06	3,041E+07
bcp	0,65448961	0,89952404	0,74690394	b13	8,765E+06	7,404E-06	3,381E+07
bcp	0,34554297	0,10053691	0,25285478	b02	8,785E+06	1,457E-05	3,366E+07
bcp	0,41549989	0,57316162	0,50000000	b25	1,012E+07	1,571E-05	-1,019E+07
bcp	0,33622068	0,94835894	0,99978272	b18	1,085E+07	9,230E-06	4,252E+07
bcp	0,16398499	0,55167025	0,50000000	b22	1,086E+07	9,265E-05	4,268E+07
bcp	0,05463342	0,34078624	0,99987306	b24	1,462E+07	1,566E-05	6,704E+07
bcp	0,44537914	0,15912746	0,50000000	b17	1,463E+07	1,554E-05	6,582E+07
rcp	0,49972423	0,99795772	0,14519395	r13	3,406E+05	3,512E-07	5,928E+05
rcp	0,02623117	0,81267007	0,35127194	r08	3,777E+05	4,929E-07	1,431E+06
rcp	0,55070624	0,32303658	0,65647663	r07	3,840E+05	3,984E-06	1,313E+06
rcp	0,66941678	0,57797507	0,60928365	r19	3,948E+05	2,894E-07	1,895E+06
rcp	0,33041338	0,42240984	0,61388522	r11	4,093E+05	1,734E-05	2,251E+06
rcp	0,97457879	0,19522548	0,54071162	r20	4,144E+05	2,166E-07	2,389E+06
rcp	0,47484977	0,69115333	0,88862547	r25	4,193E+05	2,830E-07	1,353E+06
rcp	0,17562846	0,96365661	0,95411827	r18	4,364E+05	1,591E-07	2,307E+06
rcp	0,17591579	0,97002509	0,07667763	r22	4,370E+05	8,584E-07	1,650E+06
rcp	0,14443083	0,89668379	0,01079597	r04	5,110E+05	5,365E-07	1,407E+06
rcp	0,51986355	0,68252899	0,58369890	r17	5,275E+05	6,500E-05	1,419E+06
rcp	0,40616557	0,34668360	0,50000000	r02	6,327E+05	3,178E-07	1,984E+06
rcp	0,09384445	0,15348977	1,00000000	r05	6,343E+05	6,044E-05	2,774E+07
rcp	0,65068288	0,03206817	0,50000000	r03	7,731E+05	3,980E-07	3,508E+06
rcp	0,47449135	0,18427346	0,00010268	r10	8,687E+05	7,781E-05	2,394E+06
rcp	0,06293663	0,93453495	0,50000000	r21	1,021E+06	8,543E-07	4,065E+06
rcp	0,45435640	0,42363037	1,00000000	r01	1,095E+06	3,353E-05	5,785E+06
rcp	0,04495383	0,07676037	0,50000000	r15	1,101E+06	1,744E-06	4,504E+06

rcp	0,43732561	0,56420922	1,00000000	r06	1,120E+06	7,935E-05	1,277E+07
rcp	0,79376073	0,13176939	1,00000000	r16	2,247E+06	5,428E-05	6,996E+06
rcp	0,66370068	0,15133354	0,50000000	r24	2,438E+06	1,000E-06	7,547E+06
rcp	0,33708209	0,84804819	0,50000000	r12	2,455E+06	1,398E-06	7,045E+06
rcp	0,14789806	0,33359451	0,50000000	r23	2,571E+06	3,273E-05	8,688E+06
rcp	0,35219747	0,16643289	1,00000000	r09	2,576E+06	6,235E-07	2,160E+07
rcp	0,75511584	0,25521122	0,73450856	r14	2,737E+06	5,401E-05	1,507E+07
ccp	0,17731260	0,02251737	0,50000000	c07	2,086E+05	2,798E-05	1,282E+06
ccp	0,82178414	0,97736447	0,50000000	c12	2,222E+05	2,229E-07	1,354E+06
ccp	0,59008317	0,33107113	0,50000000	c11	3,373E+05	5,761E-05	2,468E+06
ccp	0,50005387	0,99992947	0,00000000	c01	3,431E+05	1,416E-07	4,438E+06
ccp	0,66816305	0,59664505	0,50000000	c02	3,689E+05	2,421E-07	1,568E+06
ccp	0,52573202	0,31948003	0,74415127	c06	3,712E+05	9,242E-08	2,318E+06
ccp	0,33176750	0,40255421	0,50000000	c08	3,772E+05	8,093E-07	1,447E+06
ccp	0,52602832	0,29627022	1,00000000	c03	3,920E+05	1,307E-05	2,417E+07
ccp	0,49999467	0,99989555	0,50000000	c04	4,384E+05	7,165E-05	2,598E+07
ccp	0,34835611	0,73061781	0,50000000	c09	7,633E+05	6,901E-05	3,512E+06
ccp	0,34480507	0,96684942	0,50000000	c05	7,633E+05	5,652E-07	3,671E+06
ccp	0,24999191	0,24998985	0,25001763	c10	1,652E+06	7,637E-05	7,844E+07

Tabela 8C: Pontos críticos (pc) QTAIM do sistema FeOOH (modelo ii)

PC	Coordenadas cristalográficas			Átomo	ρ	$ \text{grad} $	laplaciano
nep	0,3446202	0,8580088	0,0000026	Fe	1,467E+12	2,539E+06	-8,820E+18
nep	0,8425092	0,3580037	0,5000010	Fe	1,467E+12	2,405E+06	-8,820E+18
nep	0,1424304	0,3390035	0,0000026	Fe	1,467E+12	2,456E+06	-8,820E+18
nep	0,6445394	0,8390086	0,5000010	Fe	1,467E+12	3,143E+06	-8,820E+18
nep	0,2927974	0,6630068	0,0000026	O ₋	3,016E+10	2,249E+07	-2,650E+15
nep	0,7906863	0,1630017	0,5000010	O ₋	3,016E+10	2,167E+07	-2,650E+15
nep	0,0327726	0,6570068	0,0000026	O ₋	3,015E+10	1,748E+06	-2,650E+15
nep	0,5306615	0,1570016	0,5000010	O ₋	3,015E+10	2,355E+06	-2,650E+15
nep	0,3582358	0,2930030	0,0000026	O ₋	3,016E+10	1,509E+07	-2,650E+15
nep	0,8603449	0,7930082	0,5000010	O ₋	3,016E+10	1,485E+07	-2,650E+15
nep	0,3321639	0,0390004	0,0000026	O ₋	3,015E+10	3,012E+06	-2,650E+15
nep	0,8342731	0,5390056	0,5000010	O ₋	3,015E+10	1,993E+06	-2,650E+15
nep	0,6275476	0,3670038	0,0000026	H ₋	3,364E+07	2,857E+07	-4,644E+08
nep	0,1296586	0,8670089	0,5000010	H ₋	3,363E+07	2,862E+07	-4,325E+08
nep	0,4064678	0,3480036	0,0000026	H ₋	4,940E+07	5,745E+07	-5,508E+08
nep	0,9085769	0,8480087	0,5000010	H ₋	4,941E+07	5,747E+07	-5,905E+08
bcp	0,2475786	0,3182174	0,0000000	b16	4,138E+06	2,217E-05	-9,586E+05
bcp	0,7497158	0,8184754	0,5000000	b01	4,145E+06	3,797E-06	1,285E+07
bcp	0,3203767	0,7626120	0,0000000	b14	6,558E+06	6,754E-06	1,880E+07

bcp	0,8182343	0,2625947	0,5000000	b12	6,564E+06	4,276E-06	1,868E+07
bcp	0,2280032	0,6509388	0,2593758	b08	7,446E+06	6,168E-06	3,002E+07
bcp	0,2785553	0,8490886	0,2411846	b03	7,447E+06	5,166E-06	3,004E+07
bcp	0,8625414	0,7269240	0,7586019	b15	7,534E+06	9,936E-06	2,872E+07
bcp	0,3604503	0,2272051	0,2592687	b05	7,538E+06	7,281E-06	2,830E+07
bcp	0,0982531	0,6499456	0,2522350	b11	8,184E+06	4,678E-06	2,994E+07
bcp	0,5962046	0,1499133	0,7521428	b09	8,185E+06	2,778E-06	3,029E+07
bcp	0,8480308	0,6008074	0,2476455	b06	8,765E+06	6,873E-06	3,473E+07
bcp	0,3459349	0,1005961	0,2528029	b02	8,769E+06	6,244E-06	3,372E+07
bcp	0,3383192	0,9483503	0,9997837	b07	1,079E+07	9,852E-06	4,208E+07
bcp	0,8382033	0,4483878	0,5000000	b13	1,086E+07	7,968E-05	4,230E+07
bcp	0,0560724	0,3408517	0,0000000	b04	1,463E+07	9,522E-05	4,798E+07
bcp	0,4460794	0,1591673	0,5000000	b10	1,463E+07	4,556E-05	6,631E+07
rcp	0,5029212	0,9965129	0,8723824	r17	3,326E+05	9,971E-08	1,042E+06
rcp	0,5015362	0,9996068	0,0000000	r01	3,328E+05	2,215E-07	-5,397E+05
rcp	0,0008150	0,4971822	0,5753101	r02	3,405E+05	2,405E-07	2,213E+06
rcp	0,0026900	0,4976132	0,2762577	r05	3,446E+05	3,202E-07	1,339E+06
rcp	0,0302350	0,8066636	0,5000000	r07	3,930E+05	5,603E-07	3,720E+06
rcp	0,9942959	0,5006081	0,0008506	r06	4,382E+05	5,317E-07	2,944E+06
rcp	0,4829130	0,0026916	0,5221622	r08	4,430E+05	5,018E-07	1,802E+06
rcp	0,1492755	0,5309303	1,0000000	r04	7,650E+05	9,268E-05	1,091E+07
rcp	0,3399829	0,9675493	0,5000000	r14	7,653E+05	5,292E-07	3,102E+06
rcp	0,0312184	0,3244604	0,5000000	r13	8,740E+05	8,548E-06	2,995E+06
rcp	0,5320415	0,8207409	0,0000000	r10	8,751E+05	2,760E-05	6,897E+06
rcp	0,2507230	0,2508510	0,2513238	r03	1,630E+06	1,949E-06	9,015E+06
rcp	0,1664372	0,6512474	0,0000000	r16	2,430E+06	5,180E-05	3,468E+07
rcp	0,3399382	0,8488453	0,5000000	r09	2,432E+06	8,022E-07	9,243E+06
rcp	0,3525820	0,1668531	0,0000000	r12	2,561E+06	2,956E-06	2,315E+07
rcp	0,1494075	0,3332052	0,5000000	r11	2,563E+06	3,031E-06	8,464E+06
rcp	0,7560051	0,2556135	0,7360228	r15	2,748E+06	4,505E-06	1,512E+07
ccp	0,5277787	0,3074933	1,0000000	c01	3,960E+05	6,258E-05	7,736E+06