

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Guilherme Ferreira de Lima

Reatividade Química da Superfície da Calcopirita e
Mecanismo de Separação da Mistura Etanol-Água em
Metal-Organic Frameworks

Belo Horizonte
2013

UFMG/ICEx/DQ.986^a
T. 448^a

Guilherme Ferreira de Lima

Reatividade Química da Superfície da Calcopirita e
Mecanismo de Separação da Mistura Etanol-Água em
Metal-Organic Frameworks

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

Belo Horizonte
2013

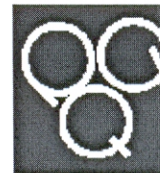
L732r Lima, Guilherme Ferreira
2013 Reatividade química da superfície da calcopirita e
T mecanismo de separação da mistura etano-água em metal-
organic frameworks. / Guilherme Ferreira Lima. 2013.
Xiv,152f. : il.

Orientador: Hélio Anderson Duarte
Co-orientador: Heitor Avelino de Abreu

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Calcopirita- Teses
3. Materiais porosos - Teses I. Duarte, Hélio Anderson,
Orientador. II. Abreu, Heitor Avelino de, Co-
orientador III. Título.

CDU 043



"Reatividade Química da Superfície da Calcopirita e Mecanismo de Separação da Mistura Etanol-Água em Metal-Organic Frameworks"

Guilherme Ferreira de Lima

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Hélio Anderson Duarte - Orientador
UFMG

Prof. Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli
DEMET/UFMG

Prof. Alexandre Braga da Rocha
UFRJ

Prof. Alfredo Mayall Simas
UFPE

Prof. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Belo Horizonte, 23 de agosto de 2013.

*Esta tese foi orientada pelo
Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte e
Co-orientada pelo Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu.*

*Aos meus pais Lúndalva e Olavo e
à minha esposa Sara*

Agradecimentos

A Deus, por ter me dado força nos momentos de angústia e de dúvidas à respeito do caminho escolhido;

Aos meus pais, Lindalva e Olavo, por serem eternos incentivadores e por terem pavimentado todo o meu caminho até este momento;

À minha esposa Sara, por ser sempre tão carinhosa, companheira, atenciosa e, principalmente, paciente durante toda a minha formação acadêmica;

Aos meus queridos amigos do coração Roberta e Júlio, por terem sido companheiros de diversas batalhas na pós-graduação, pelos agradáveis almoços, pelas boas risadas dadas neste tempo de convívio e pelo carinho deles comigo;

Aos meus irmãos Rodrigo e Débora; cunhados Cíntia, Valdeci, Leandro e Michele; sogros Edimaldo e Eva e afilhados José Victor, Lucas e Melyssa por formarmos uma família tão bonita, incentivando-me, assim, a alçar metas mais ambiciosas;

Aos meus amigos, por sempre termos a oportunidade de conversarmos sobre os mais diversos assuntos e por sempre me incentivarem ao longo desta caminhada;

Aos amigos e companheiros do Grupo de Pesquisa Inorgânica Teórica da UFMG por sempre propiciarem um ambiente sadio e agradável de discussão;

À profa. Luciana Guimarães, pelos inúmeros e-mails trocados, sempre recheados de ótimos conselhos, ao longo deste período e aos Profs. Juliana Fedoce e Frederico Souza por todo apoio e suporte nessa nova etapa em Itajubá;

Ao Prof. Thomas Heine, sua família e o seu multinacional grupo de pesquisa, por terem me propiciado um ano inesquecível na Alemanha do ponto de vista acadêmico, social e cultural;

À todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram com os trabalhos desenvolvidos nesta tese e com a minha formação acadêmica;

Ao Prof. e amigo Heitor Avelino de Abreu, não apenas por sua preciosa orientação, mas também pelas conversas de almoço, conselhos, apoio, preciosas dicas e companhia ao longo de toda a minha formação acadêmica;

Ao Prof. e amigo Hélio Anderson Duarte, por sua preciosa orientação ao longo dos mais de nove anos de trabalho conjunto, pelas inúmeras conversas de café, sempre muito agradáveis e ricas. Por toda confiança, incentivo e empenho na minha formação. Pelos conselhos nas horas difíceis e, principalmente, por ter se tornado a minha maior inspiração no meio acadêmico.

Ao CNPq, FAPEMIG, CAPES e INCT-Acqua pelo fomento de nossa pesquisa.

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xi
Lista de abreviações	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
1.1 REFERÊNCIAS	16
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
2.1 Teoria do Funcional de Densidade	21
2.2 O Método de Ondas Planas.....	27
2.3 Pseudopotenciais	29
2.4 Conjunto de Funções de Base Numérica.....	36
2.5 Correção de dispersão em DFT	39
2.6 Considerações Finais.....	41
2.7 Referências	43
CAPÍTULO 3: RECONSTRUÇÃO DAS SUPERFÍCIES DA CALCOPIRITA	47
3.1 Introdução.....	47
3.2 Detalhes computacionais.....	48
3.3 Modelos utilizados.....	49
3.4 Resultados.....	53
3.4.a Superfície (001).....	53
3.4.b Superfície (100).....	57
3.4.c Superfície (111).....	61
3.4.d Superfície (112).....	63
3.4.e Superfície (101).....	64
3.4.f Superfície (110).....	66
3.5 Discussão	68
3.6 Considerações Finais.....	79
3.7 Referências	81
CAPÍTULO 4. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE (001) DA CALCOPIRITA	83
4.1 Introdução.....	83
4.2 Detalhes computacionais.....	84
4.3 Resultados.....	86
4.3.a Validação do pseudopotencial e do conjunto de base numérica	86
4.3.b Reconstrução das superfícies (001) da calcopirita	87
4.3.c Adsorção de água na superfície (001)-S	90
4.3.d Adsorção de água na superfície (001)-M	101
4.4 Considerações Finais.....	105
4.5 Referências	106
CAPÍTULO 5: ADSORÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO E ÁCIDO CLORÍDRICO NA SUPERFÍCIE (001)-S DA CALCOPIRITA	109
5.1 Introdução.....	109
5.2 Detalhes computacionais.....	110
5.3 Resultados e Discussão.....	110

5.3.a Validação do Pseudopotencial e do Conjunto de Funções de Base	110
5.3.b Adsorção de HCl	112
5.3.c Adsorção de H ₂ SO ₄	115
5.3.d Especificação química da superfície da calcopirita.....	120
5.4 Considerações Finais.....	121
5.5 Referências	122
CAPÍTULO 6: MECANISMO DE SEPARAÇÃO ÁGUA-ÁLCOOL EM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS	123
6.1 Introdução.....	123
6.2 Modelos e Detalhes Computacionais.....	125
6.3 Resultados e Discussões.....	129
6.3.a Validação da metodologia	129
6.3.b Mecanismo de separação dos gases em 1.....	132
6.4 Considerações Finais.....	139
6.5 Referências	140
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	143
7.1 Referências	150
ANEXO 1: MATERIAL SUPLEMENTAR DO CAPÍTULO 3	A1
ANEXO 2: DESENVOLVIMENTO DE PSEUDOPOTENCIAIS	A4
ANEXO 3: MATERIAL SUPLEMENTAR DO CAPÍTULO 6	A9
ANEXO 4: CURRICULUM VITAE	A16

Lista de Figuras

Figura 1.1: Fotos da pirita e calcopirita.....	3
Figura 1.2: Fluxograma das etapas do processo pirometalúrgico de obtenção do cobre metálico	4
Figura 1.3: Diagrama de Eh-pH para o sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C	7
Figura 1.4: Figura 1.4: a) Difratoograma de raios X de baixo ângulo da calcopirita oxidada a 0,7 V em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em condições atmosféricas durante 6 horas. Calcopirita (C), Bornita (B). Figura adaptada da Ref. [41]. b) Difratoograma de raios X, resolvido no tempo, da superfície da calcopirita lixiviada na presença de ácido sulfúrico e potencial de 0,75 V, em referência ao eletrodo padrão de hidrogênio. Os índices indicados na Figura correspondem aos índices de Miller da CuFeS_2 (C), SiO_2 (Q), CuS (Co), S_8 (S)	8
Figura 1.5: Estrutura cristalina da MOF-5, cuja estrutura é $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ [BDC=benzeno-1,4-dicarboxilato].	12
Figura 1.6: Série isoreticular com a mesma topologia cúbica da MOF-5.	13
Figura 1.7: a) Estrutura da $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$ e b) isotermas de adsorção de etanol, metanol, dimetiléter e água nesse material.	14
Figura 2.1: Esquema da a) célula unitária e de b) um sólido cristalino.	25
Figura 2.2: Estrutura de banda de uma folha de grafite calculada usando o método de ondas planas.....	27
Figura 2.3: Representação de (a) uma função de onda de valência com o respectivo potencial coulombiano sentido pelos elétrons e (b) uma pseudofunção de onda dos elétrons de valência com o respectivo pseudopotencial.....	31
Figura 2.4: Procedimento interativo para a elaboração de um pseudopotencial.	34
Figura 2.5: Esquema de fragmentação de um átomo no método PAW.....	35
Figura 2.6: Funções radiais para os orbitais $3s$, $3p$ e $3d$ do átomo de enxofre gerados através do método de confinamento suave com um parâmetro de confinamento de $0,02 \text{ Ry}$	39
Figura 3.1: Esquema da composição das camadas atômicas das superfícies do tipo a) I, b) II e c) III, de acordo com a classificação de Tasker.	48
Figura 3.2: Célula unitária da calcopirita.	50
Figura 3.3: Planos de clivagem da calcopirita sólida que dão origem às superfícies (001)-S, (001)-M, (100)-S, (100)-M, (111)-M, (111)-S, (101), (110) e (112).....	52
Figura 3.4: a) Vista superior e b) vista lateral da supercélula usada para representar a superfície (001)-S não reconstruída.....	54
Figura 3.5: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-S em uma reconstrução (1x1). c) Vista superior e d) visão lateral da superfície (001)-S em uma reconstrução (2x2).....	55
Figura 3.6: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-M não reconstruída. c) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-M reconstruída.	57

Figura 3.7: a) Vista superior e b) visão lateral da supercélula usada para estudar a superfície (100)-S. c) Vista superior e d) visão lateral da reconstrução mais estável da superfície (100)-S.....	58
Figura 3.8: Vista superior de seis diferentes reconstruções possíveis para a superfície (100)-S além da mais estável indicada na Figura 3.7.	59
Figura 3.9: a) Visão de topo e b) visão lateral da superfície (100)-M não reconstruída. c) Vista superior e d) visão lateral da superfície (100)-M reconstruída.	60
Figura 3.10: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (111)-S não reconstruída. c) Vista superior da superfície (111)-S reconstruída e replicada. d) visão lateral da superfície (111)-S reconstruída.	62
Figura 3.11: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (111)-M não reconstruída. c) Vista superior da superfície (111)-M, reconstruída e replicada. d) visão lateral da superfície (111)-M reconstruída.	63
Figura 3.12: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (112) não reconstruída. c) vista superior da superfície e d) visão lateral da superfície (112) reconstruída. e) vista superior da superfície (112) reconstruída e replicada.....	65
Figura 3.13: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (101) não reconstruída. c) vista superior e d) visão lateral da superfície (101) replicada. e) Vista superior da superfície (101) relaxada e relaxada.	66
Figura 3.14: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (110) não reconstruída. c) vista superior e d) visão lateral da superfície (110) reconstruída.	67
Figura 3.15: Função de localização de elétrons no plano que contém os dímeros de enxofre na superfície (001)-S.	70
Figura 3.16: Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos de enxofre superficiais na reconstrução (1x1) da superfície (001)-S.	71
Figura 3.17: Diagrama de orbitais moleculares do dissulfeto.	72
Figura 3.18: Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos de Fe e Cu em uma reconstrução (1x1) da superfície (001)-S.....	73
Figura 3.19: Funções de localização de elétrons no plano da “liga bidimensional” nas superfícies a) (001)-M e b) (100)-M.....	75
Figura 3.20: Densidade de estados eletrônicos projetado nos átomos superficiais das superfícies a) (001)-M não reconstruída, b) (100)-M não reconstruída, c) (001)-M reconstruída e d) (100)-M reconstruída.....	76
Figura 3.21: Polarização de spin na superfície a) (001)-M e (100)-M reconstruída. As esferas azuis representam spin <i>down</i> e as esferas vermelhas representam spin <i>up</i> . O isovalor utilizado foi de 0,1.....	77
Figura 4.1: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-S reconstruída.	88
Figura 4.2: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-M reconstruída. c) Ampliação da parte destacada na Figura 4.2a.....	89
Figura 4.3: a), b) e c) Vista superior das estruturas mais estáveis obtidas para água adsorvida na superfície (001)-S nos átomos de ferro, cobre e enxofre, respectivamente. d) Visão lateral para a água adsorvida na superfície (001)-S no átomo de enxofre.....	92

Figura 4.4: a) Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos superficiais da superfície (001)-S da calcopirita. b) Integral dos estados eletrônicos no intervalo de E_F a $E_F + 1,0$ eV.	95
Figura 4.5: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-S reconstruída totalmente recoberta por moléculas de água, estando estas com a mesma conformação	96
Figura 4.6: a) Vista de topo e b) visão lateral da superfície (001)-S reconstruída totalmente recoberta por moléculas de água, estando estas próximas uma das outras.....	97
Figura 4.7: Vista superior da estrutura mais estável da adsorção da água em um mecanismo dissociativo com o OH^- adsorvido no átomo de cobre e o H^+ no dímero de enxofre	99
Figura 4.8: a) Esquema representativo dos possíveis sítios de adsorção do H^+ considerando o OH^- adsorvido no átomo de Fe. b) Vista superior da estrutura mais estável para a adsorção da água em um mecanismo dissociativo.	100
Figura 4.9: Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos superficiais da superfície (001)-M reconstruída.....	102
Figura 4.10 a) Vista superior e b) visão lateral da estrutura mais estável de molécula de água adsorvida fisicamente na superfície (001)-M.....	103
Figura 4.11: a) Estrutura mais estável da adsorção da água através de um mecanismo dissociativo na superfície (001)-M com o OH^- adsorvido ao retângulo de metais e o H^+ em um átomo de enxofre próximo. b) Estrutura mais estável da adsorção da água através de um mecanismo dissociativo na superfície (001)-M com o OH^- adsorvido ao retângulo de metais e o H^+ em um átomo de enxofre distante.	104
Figura 5.1: a) Vista superior e b) vista lateral da superfície (001)-S reconstruída da calcopirita. Os números indicados nos átomos de enxofre correspondem a sítios de adsorção do próton e as setas indicam sítios de adsorção do cloreto e das espécies de enxofre.	107
Figura 5.2: a) Vista de topo e b) vista lateral da estrutura mais estável do HCl adsorvido na superfície (001)-S, reconstruída, da Calcopirita.....	109
Figura 5.3: a) Vista de topo e b) vista lateral da configuração mais estável do íon sulfato adsorvido de forma bidentado binuclear na superfície (001)-S da calcopirita	111
Figura 5.4: a) Vista de topo e b) vista lateral do íon sulfato coordenado de modo bidentado mononuclear na superfície (001)-S da calcopirita.	112
Figura 5.5: a) Vista de topo e b) vista lateral do hidrogenossulfato coordenado de modo bidentado binuclear na superfície (001)-S da calcopirita	113
Figura 5.6: a) Vista de topo e b) vista lateral do íon hidrogenossulfato coordenado de modo bidentado mononuclear na superfície (001)-S da calcopirita	114
Figura 6.1: Estrutura cristalina do $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$	124
Figura 6.2: Diferentes modelos usados para representar a MOF $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$. I) TED, II) H_2BDC , III) modelo de <i>cluster</i> 1-2, IV) modelo de <i>cluster</i> 1-6 e v) estrutura periódica de $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$	125

Figura 6.3: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo I (modelo de bastão) com H ₂ O, EtOH, MeOH e CH ₃ OCH ₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D3/Def2-TZVPP	132
Figura 6.4: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo II (modelo de bastão) com H ₂ O, EtOH, MeOH e CH ₃ OCH ₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D3/Def2-TZVPP	133
Figura 6.5: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo III (modelo de bastão) com H ₂ O, EtOH, MeOH e CH ₃ OCH ₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D3/Def-SV(P).....	135
Figura 6.6: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo IV (modelo de bastão) com H ₂ O, EtOH, MeOH e CH ₃ OCH ₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D3/Def-SV(P).....	136
Figura 6.7: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo V (modelo de bastão) com H ₂ O, EtOH, MeOH e CH ₃ OCH ₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D2/Ondas Planas, 900 eV.....	137
 Figura 7.1: Mecanismo de oxidação da pirita proposto por Sit e colaboradores.	 147
Figura 7.2: Mecanismo de separação da mistura água/etanol no interior da MOF Zn ₂ (BDC) ₂ (TED).....	148

Lista de Abreviações

DAM: Drenagem Ácida de Minas

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

XPS: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

ToF-SIMS: Time-of-Fly Secondary Ionization Mass Spectrometry

Eh-pH: Potencial de oxidação em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio x pH.

MOF: *Metal-Organic Frameworks*

SBU: *Secondary Building Unit*

BDC: Benzeno-1,4-dicarboxilato

TED: Trietilenodiamino

PAW: *Projector Augmented-Wave*

SZ: *Single-Zeta*

MZ: *Multiple-Zeta*

FLE: Função de Localização de elétrons.

BB: Bidentado Binuclear

BM: Bidentado Mononuclear

MM: Monodentado Mononuclear

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Parâmetros de rede e comprimentos de ligação calculados e experimentais da calcopirita e erro percentual.	51
Tabela 3.2: Malha de pontos \mathbf{k} , número de unidades de CuFeS_2 , número de camadas atômicas, modelo de supercélula e parâmetros de rede da supercélula usada para se estudar as diversas superfícies.	53
Tabela 3.3: Comprimento de ligação entre os átomos da primeira e segunda camadas atômicas nas diferentes reconstruções da superfície (001)-S da calcopirita.	54
Tabela 3.4. Principais propriedades estruturais das superfícies reconstruídas da calcopirita.	68
Tabela 3.5: Comprimento de ligação ^a de dímeros de enxofre com diferentes cargas.	72
Tabela 4.1: Comparação de parâmetros geométricos e vibracionais para a calcopirita e para a molécula de água calculados através do SIESTA e/ou PWscf com dados experimentais.	86
Tabela 4.2: Comprimentos de ligação calculados no SIESTA e no PWscf para a superfície (001)-S da calcopirita.	89
Tabela 4.3: Comprimentos de ligação calculados no SIESTA e no PWscf para a superfície (001)-M da calcopirita.	90
Tabela 4.4: Energia de adsorção ^a da água nas superfícies (001)-S.	94
Tabela 4.5: Energia de adsorção ^a e parâmetros geométricos ^b para a adsorção da água através de um mecanismo dissociativo considerando o OH^- adsorvido no átomo de ferro e os distintos sítios de adsorção do H^+	100
Tabela 4.6: Energia de adsorção ^a da água nas superfícies (001)-M.	104
Tabela 5.1: Variação da energia eletrônica nas reações de ionização dos ácidos H_2SO_4 , HSO_4^- e HCl	112
Tabela 5.2: Energia de adsorção e comprimento da ligação Fe-Cl do ácido clorídrico adsorvido na superfície (001)-S reconstruída da calcopirita.	104
Tabela 5.3: Energia de adsorção e comprimentos da ligação Fe-O para adsorção de sulfato e hidrogenossulfato na superfície (001)-S da calcopirita.	117
Tabela 6.1: Energia de interação entre as H_2O , EtOH , MeOH , CH_3OCH_3 com os ligantes I e II.	130
Tabela 6.2: Energia de interação entre as H_2O , EtOH , MeOH , CH_3OCH_3 com os ligantes I e II.	131
Tabela 6.3: Entalpia de adsorção para a adsorção de H_2O , EtOH , MeOH , CH_3OCH_3 nos diferentes modelos moleculares (I-IV) e na estrutura periódica (V) de $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$	134
Tabela 6.4: Energia livre de Gibbs para a adsorção de H_2O , EtOH , MeOH , CH_3OCH_3 nos diferentes modelos moleculares (I-IV) e na estrutura periódica (V) de $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$	134
Tabela 6.5: Energia de dispersão de London estimada através do método MP2 e PBE-D3.	138
Tabela 6.6: Energia de interação e energia de dispersão de London para a interação entre os adsorventes e III, IV e V.	139

Resumo

A descrição da reatividade química na interface sólido/líquido é um desafio para a simulação computacional e a modelagem molecular. Nesta tese, dois processos químicos que ocorrem na interface sólido/líquido, de extrema importância científica e tecnológica, foram investigados: a reatividade química da calcopirita e a separação água/álcool através de uma *metal-organic framework* (MOF).

Calcopirita é um sulfeto de ferro e cobre (CuFeS_2) de grande importância econômica por ser a principal fonte de cobre do planeta. A lixiviação lenta desse minério tem intrigado pesquisadores que buscam compreender o seu mecanismo molecular. A primeira etapa desse processo foi investigada e consiste na reconstrução das superfícies da calcopirita e sua interação com moléculas de água e de íons presentes na solução lixiviante. Superfícies terminadas em enxofre se reconstróem formando grupos dissulfetos (S_2^{2-}), enquanto que superfícies terminadas em metais se reconstróem formando uma liga metálica bidimensional. Moléculas de água adsorvem-se na calcopirita através da formação de uma ligação covalente com átomos de Fe. A adsorção de HCl e das diferentes espécies do H_2SO_4 ocorre através da ligação covalente dos ânions derivados dos ácidos com o Fe na superfície do mineral. O impacto destes resultados para a compreensão do mecanismo de reação foi discutido.

O mecanismo de separação da mistura etanol/água na MOF $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$ [BDC: benzeno-1,4-dicarboxilato, TED: trietilenodiamino] também foi investigado nesta tese. Esse material possui potencial de aplicação na produção do bioetanol e teria profundo impacto na matriz energética brasileira. A modelagem desse sistema, contudo, esbarra em diversos desafios teóricos como a descrição de interações fracas e a escolha de modelos adequados. Cálculos DFT e um modelo periódico da MOF permitiram identificar o mecanismo de separação dos constituintes da mistura. A combinação de sítios hidrofílicos e hidrofóbicos próximos explicam a seletividade do material por etanol em detrimento de água através da combinação de ligações de hidrogênio com interação de van der Waals da cadeia alquílica do álcool.

Palavras-Chaves: Calcopirita, DFT, *Metal-Organic Frameworks*.

Abstract

The description of the chemical reactivity in the solid/liquid interface is a challenge for computational simulation and molecular modelling. In this thesis, two chemical processes in the solid/liquid interface, which are important from the scientific and technological point of view, were investigated: the reactivity of chalcopyrite and the water/ethanol separation in a metal-organic framework (MOF).

Chalcopyrite is an iron and copper sulphide (CuFeS_2), which is very important, because is the main source of copper in the world. Its slow leaching kinetic intrigues researchers, who spend efforts for understanding the molecular mechanism related to this process. The first step of this process was investigated consisting the surface reconstruction and its interaction with water and ions present in the leaching solution. Sulphur terminated surfaces reconstruct forming disulphide (S_2^{2-}), while metal terminated surfaces reconstruct forming a bidimensional alloy-like structure. Water molecules adsorb on chalcopyrite surface bonding covalently to iron atoms. Similarly, HCl and different chemical species of H_2SO_4 adsorb on the iron sites of the reconstructed surfaces by a covalent bond. The impact of these results in the understanding of the reaction mechanisms was discussed in details.

The separation mechanism of the ethanol/water mixture in the MOF $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$ [BDC: benzene-1,4-dicarboxylate, TED: triethylenediamine) was also investigated in this thesis. This material could be used in the ethanol production, having important impact in the whole Brazilian energetic program. The modelling of this system, however, is limited by several theoretical difficulties such as the description of weak intermolecular interactions and the choice of appropriate chemical models. DFT calculations combined with a periodic model allowed us to identify the separation mechanism of the mixture components. The combination of hydrophilic and hydrophobic sites geometrically close explains the material selectivity for ethanol than water due to the combination of hydrogen bonds and van der Waals interaction of the carbon chain of alcohol. The reasoning of the experimental results was possible just after using an elaborated model with the dispersion correction.

Capítulo 1: Introdução e Justificativa

Sulfetos minerais constituem um importante grupo de minerais na crosta terrestre. Sua importância está baseada no fato de que esses minerais são a principal fonte de metais não ferrosos do mundo^[1] e participam de importantes processos químicos no meio ambiente.^[2]

A definição de sulfetos minerais é complexa devido à grande diversidade de composição desses minerais, bem como das suas diferentes formas de cristalização. No entanto, de forma sucinta, são considerados sulfetos minerais compostos binários ou ternários de enxofre. Devido às semelhanças estruturais e de propriedades físicas e químicas, selenetos e teluretos de metais também são considerados sulfetos minerais.^[3]

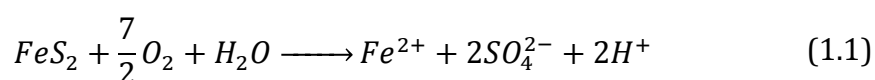
Alguns sulfetos são classificados como minerais acessórios,^[1] pois, apesar de não existirem em grandes quantidades, eles geralmente estão associados a minerais economicamente importantes como o minério de ferro e o ouro. Um exemplo é a pirita (FeS_2) que frequentemente aparece associada ao ouro. Outros sulfetos minerais já são importantes fontes de metais como, por exemplo, a esfarelita (ZnS) que é utilizada para extrair zinco e a calcopirita (CuFeS_2) que é fonte de cobre. Volumetricamente, pirita é o mais abundante dos sulfetos minerais, no entanto, pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), galena (PbS), esfarelita, calcopirita e calcocita (Cu_2S) também existem em quantidades razoáveis na natureza.^[1]

As propriedades semicondutoras desses minerais despertam grande interesse da comunidade científica para o desenvolvimento tecnológico de novos materiais.^[4-8] Em 1997, Huber e Wachtersauser^[9] conseguiram formar ácido acético a partir da fixação de carbono em uma superfície sulfetada em condições semelhantes às condições da terra, antes do surgimento da vida. O sucesso desse experimento levantou a hipótese de que a vida na terra pode ter começado com a condensação de aminoácidos catalisada por sulfetos minerais próximo às correntes térmicas, em regiões profundas, de altas temperaturas e pressões, o que aumentou o interesse nesses minerais.^[9-11]

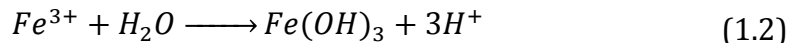
Entre os sulfetos minerais, a pirita (Figura 1.1) é o mais importante. Popularmente é conhecida como “ouro dos tolos”, por possuir cor e brilho semelhantes ao ouro. A pirita cristaliza no sistema cúbico com quatro unidades

de FeS_2 por célula unitária.^[12-14] Do ponto de vista do fornecimento de metal, a pirita não é muito importante, uma vez que o ferro metálico é obtido, principalmente, de óxidos de ferro. No entanto, a pirita está associada a minerais mais valiosos, que são usados para extração de metais não ferrosos, como, por exemplo, esfarelita, calcopirita, galena e ouro. Industrialmente, a pirita é utilizada na produção de ácido sulfúrico.^[15]

Do ponto de vista ambiental, a pirita é problemática. A extração de minerais economicamente importantes pode expor a pirita que, muitas vezes, está associada a esses minerais. Uma vez exposto, o mineral é oxidado, gerando ácido sulfúrico.^[2] Na eq. (1.1), a reação de oxidação da pirita é apresentada.^[16]



O fenômeno de formação de ácido sulfúrico a partir da oxidação de um sulfeto mineral no meio ambiente é conhecido como drenagem ácida de minas (DAM).^[2, 16-17] Além da formação do H_2SO_4 , parte do Fe^{2+} formado é oxidado a Fe^{3+} e esse é hidrolisado, de acordo com a eq. (1.2), aumentando a concentração de ácido.^[2]



A DAM é um problema ambiental sério, visto que o ácido sulfúrico gerado na oxidação da pirita pode atingir aquíferos, diminuindo o pH para valores tão baixos quanto 2. Essa diminuição do pH leva à mortalidade de peixes, bem como da vegetação marinha. No solo, metais pesados imobilizados podem ser liberados pela acidificação do meio. Isso leva à contaminação tanto do solo quanto de aquíferos, podendo chegar aos humanos por consumo de vegetais e animais. O custo do controle da DAM, apenas nos Estados Unidos, pelas mineradoras está avaliado em mais de U\$ 1.000.000,00 por dia.^[15]

Por sua importância geológica, bem como para as ciências dos materiais, a pirita encontrada na natureza, bem como aquela sintetizada, é estudada por diversas técnicas experimentais^[13-14, 18-19] e por métodos teóricos.^[13, 20-23]

Outro sulfeto mineral importante é a calcopirita, $CuFeS_2$, (Figura 1.1). Do ponto de vista ambiental, a calcopirita também é responsável por DAM, no entanto, como ela é muito menos abundante do que a pirita, esse problema não é tão grave.

Economicamente, a calcopirita é muito importante, pois é a principal fonte de cobre do mundo. O cobre é um metal estratégico, visto ser muito empregado na indústria de produtos de alta tecnologia como, por exemplo, eletrônicos. Apesar de outros minerais como a covelita (CuS) e calcocita (Cu_2S) também contribuírem para a produção de cobre, cerca de 80% do cobre produzido no mundo vem da calcopirita.^[24]

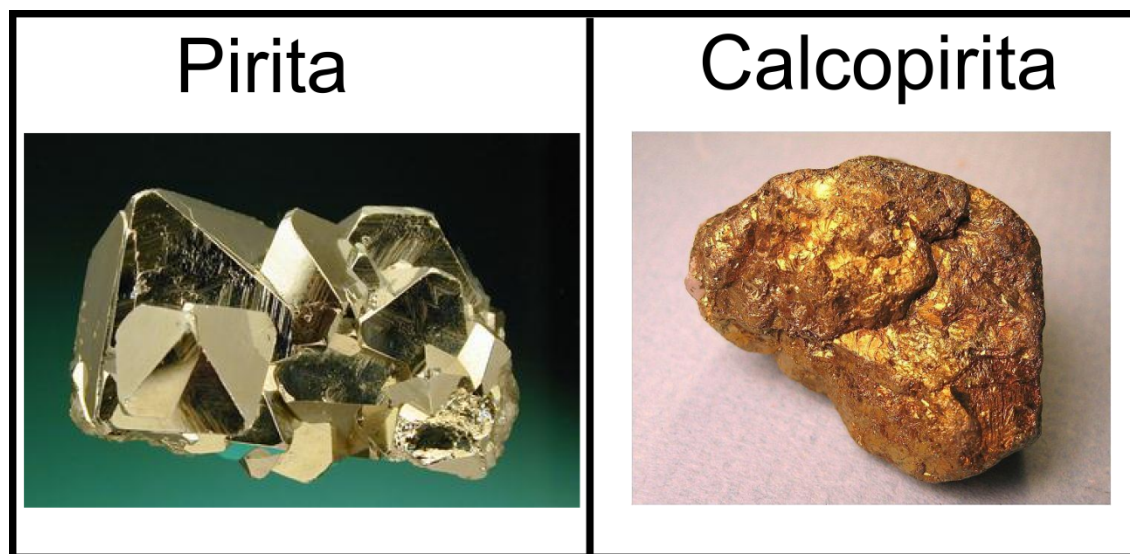


Figura 1.1: Fotos da pirita e calcopirita. Imagens retiradas das referências [25-26].

O Brasil é o 15º maior produtor de minério de cobre (principalmente calcopirita), no mundo, com uma produção estimada em 475 mil toneladas, para o ano de 2014, o que representará um aumento de 100% em relação ao ano de 2009.^[24] As reservas brasileiras estão concentradas, principalmente, no estado do Pará (83%), no entanto, quantidades expressivas são encontradas em Goiás (7%) e na Bahia (5%).^[24] O principal produtor de cobre no mundo é o Chile com mais de 34% da produção mundial, seguido do Peru (8%), Estados Unidos (7,5%) e China (6%).^[24]

Após a extração da calcopirita, existem duas possíveis rotas para a obtenção do cobre metálico. Tradicionalmente, a rota preferida é a pirometalúrgica, esquematizada na Figura 1.2.

O minério extraído tem um teor de cobre de aproximadamente 2%. A primeira etapa consiste na concentração do minério através de um processo de

flotação.^[27] Esse processo consiste em modificar as propriedades superficiais das partículas do minério através da adsorção de um agente químico alterando sua densidade aparente. Assim, é possível separar diferentes minerais em um tanque de separação, por exemplo.^[27] Na sequência, após ser removida do tanque de flotação, a calcopirita é aquecida a 1220°C em atmosfera oxidante, sofrendo a reação indicada pela eq. (1.3).^[27]

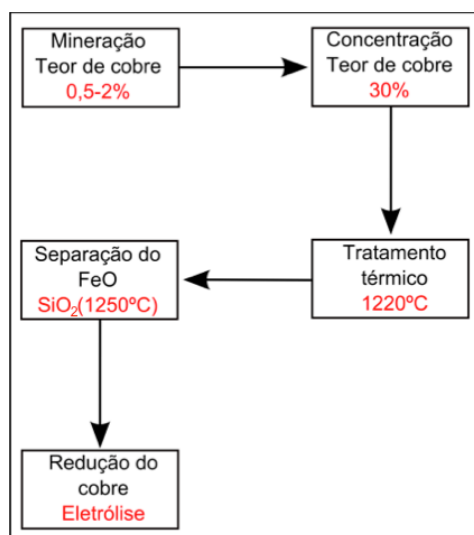
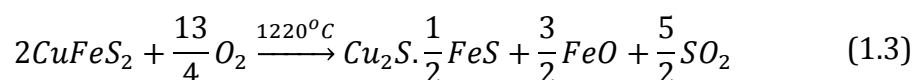
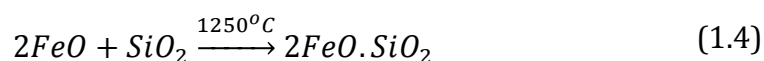


Figura 1.2: Fluxograma das etapas do processo pirometalúrgico de obtenção do cobre metálico.



O óxido ferroso gerado é removido através de um fluxo de sílica, como indicado na eq. (1.4). A sílica tem como função reagir com o óxido ferroso formando um material vítreo no qual os compostos de cobre são imiscíveis.



Em uma última etapa, o íon cobre é reduzido por carvão para se produzir o cobre metálico.^[27]

Apesar de amplamente usada, a rota pirometalúrgica de obtenção do cobre é, atualmente, menos atrativa devido ao menor teor de cobre no minério disponível. Ou seja, o problema dessa rota é que ela só é eficiente em minério com alto teor de calcopirita. Dessa forma, é necessário um grande esforço para a concentração do minério, o que eleva o custo da produção do cobre. A necessidade de aquecimento a temperaturas superiores a 1000°C é outro grande problema da rota pirometalúrgica, visto que a obtenção e manutenção de

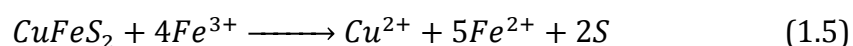
temperaturas tão altas onera o custo de produção. Um terceiro problema dessa rota é a produção de SO₂, um gás problemático para a atmosfera. Com o enrijecimento das legislações ambientais, as empresas metalúrgicas são obrigadas a tratar esse gás, o que também contribui para o maior custo do processo. Atualmente, o SO₂ gerado durante o processo pirometalúrgico de obtenção do cobre é utilizado como fonte para a produção de ácido sulfúrico que é utilizado no próprio processo.^[27]

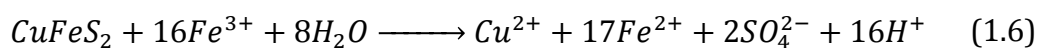
Com a diminuição da oferta de minério com alto teor de calcopirita, bem como o aumento da demanda por cobre para a produção de produtos tecnológicos, o desenvolvimento de rotas alternativas para a obtenção de cobre é uma necessidade presente. Nesse contexto, o processo hidrometalúrgico surge como uma rota bastante promissora de obtenção de cobre.

O processo hidrometalúrgico é baseado na lixiviação do minério. A lixiviação consiste na extração de substâncias presentes em componentes sólidos através de sua dissolução em uma solução.^[27] Na calcopirita, a lixiviação é feita por uma solução aquosa de um agente lixiviante, seguido da redução do cobre, por eletrólise. O processo hidrometalúrgico de obtenção de metais é interessante, visto que além de permitir tratar minérios com baixo teor permite ainda um controle melhor dos resíduos gerados, sem considerar as condições de reação que são muito mais brandas.^[27]

A obtenção de cobre da calcopirita por uma rota hidrometalúrgica constitui um desafio para a indústria metalúrgica.^[28-31] A lixiviação da calcopirita através de soluções aquosas de FeCl₃^[31-33] e Fe₂(SO₄)₃,^{25,27} em meio ácido, parecem ser as rotas mais promissoras. No entanto, não existe consenso na literatura sobre um mecanismo de reação capaz de explicar as baixas taxas de obtenção de cobre observadas.^[30]

Dutrizac,^[34] em 1989, determinou as duas principais rotas de reação para a calcopirita na presença de Fe³⁺. Em seu experimento, ele lixiviou, a 95°C, calcopirita com soluções de diferentes concentrações de Fe₂(SO₄)₃, em meio de H₂SO₄. Seus resultados apontaram que cerca de 94% do enxofre da calcopirita é oxidado a enxofre elementar, segundo a eq. (1.5). Os outros 6% são oxidados a sulfato, conforme descrito pela eq. (1.6).





Apesar das reações bem estabelecidas por Dutrizac,^[34] durante o processo de lixiviação, tanto a superfície quanto a solução são alteradas. Quais são essas alterações e como afetam o processo de lixiviação são questões que ainda não foram respondidas. Por exemplo, Dutrizac mostrou que quase 95% do enxofre da calcopirita é oxidado à enxofre elementar. Esse enxofre permanece na solução podendo, inclusive, recobrir as partículas de calcopirita, como mostrado por microscopia eletrônica de varredura (MEV).^[34] Como esse enxofre afeta a cinética da reação ainda é motivo de debate.^[28, 30]

Um fato experimental notável é que a lixiviação da calcopirita através da reação com cloreto férrico em meio ácido é muito mais eficiente do que a lixiviação com sulfato férrico, com taxas de obtenção de cobre mais altas.^[28, 31] Apesar de as razões para isso ainda não serem claras, sugere-se que há uma alteração na morfologia do enxofre elementar, sendo aquele formado em meio clorídrico mais poroso. Vale destacar, no entanto, que o processo hidrometalúrgico na presença de cloreto férrico não é o ideal, devido aos altos custos dos reagentes e pela maior afinidade do cloreto por diversos íons, o que torna o processo de separação mais complicado. O fato de que soluções de cloreto são muito corrosivas também comprometem sua aplicação industrial.^[28]

Em função dos motivos apresentados anteriormente, há uma busca para se compreender melhor o processo hidrometalúrgico de obtenção de cobre por lixiviação com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. A grande dificuldade da lixiviação da calcopirita por sulfato férrico é que, após um início de reação com uma cinética rápida e com alta taxa de obtenção de cobre, a velocidade da reação cai drasticamente e parte considerável do cobre da calcopirita não é lixiviado. Atribui-se a esse fenômeno a “passivação” da superfície da calcopirita ou a uma dissolução impedida. No entanto, o que leva à esse comportamento cinético é motivo de muita discussão e é frequentemente revisto na literatura.^[28, 30, 35]

Apesar de ainda não haver consenso, quatro fatores são mais rotineiramente apontados como os passivadores da reação de lixiviação da calcopirita: a formação de fases sólidas deficientes em metais, a formação de polissulfetos na superfície da calcopirita, a deposição de enxofre elementar e a precipitação de jarosita.^[30]

A formação de uma fase sólida deficiente em metais é proposta com base na observação de que o ferro da calcopirita é lixiviado antes do cobre.[36-37] Com a remoção preferencial do ferro haveria a formação de uma fase deficiente em ferro que, em princípio, seria mais estável e menos reativa do que a calcopirita no processo de lixiviação. Essa proposta encontra sustentação no diagrama de Eh-pH para o sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Figura 1.3), o qual mostra que a dissolução da calcopirita, em meio ácido, ocorre através da formação de outras fases, como, por exemplo, CuS , Cu_5FeS_4 e Cu_2S .

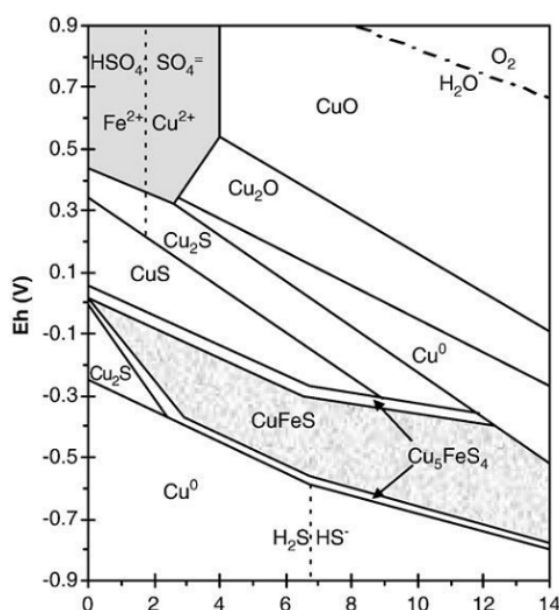
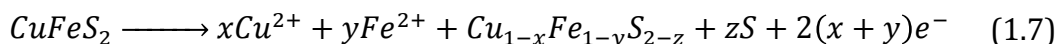


Figura 1.3: Diagrama de Eh-pH para o sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C. O eixo vertical, Eh, corresponde ao potencial de oxidação em comparação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Figura reproduzida da referência [28].

Buckley e Woods,[38] em 1984, usaram XPS (*X-ray photoelectron Spectroscopy*) para analisar a composição das superfícies fraturadas em condições ambientais e observaram, inicialmente, a formação de uma fase de CuS_2 seguida de uma fase de $\text{Cu}_{0,8}\text{S}_2$. A formação de CuS_2 também foi identificada por Yin e colaboradores,[39] em 1995, em seu estudo sobre a evolução da superfície da calcopirita em meio ácido por métodos eletroquímicos e XPS. Mikhlin e colaboradores,[40] em 2004, usaram técnicas de XPS, raios X e voltametria cíclica para estudar a superfície da calcopirita lixiviada, em meio ácido, por diferentes agentes lixiviantes. Diferentemente dos trabalhos

anteriores,^[38-39] não se observou a formação CuS_2 , mas de uma fase mais complexa, formada pela oxidação da calcopirita como descrito na eq. (1.7).



Em 2012, Majuste e colaboradores, utilizando técnicas de difração de raios X de baixo ângulo, resolvido no tempo, detectaram picos que indicam a formação de bornita,^[41] um sulfeto deficiente em ferro, após algumas horas de lixiviação (Figura 1.4a), covelita e enxofre elementar (Figura 1.4b). A evolução da calcopirita para bornita está em acordo com análise feita por Warren e colaboradores,^[42] em 1982, para a lixiviação da calcopirita em meio ácido.

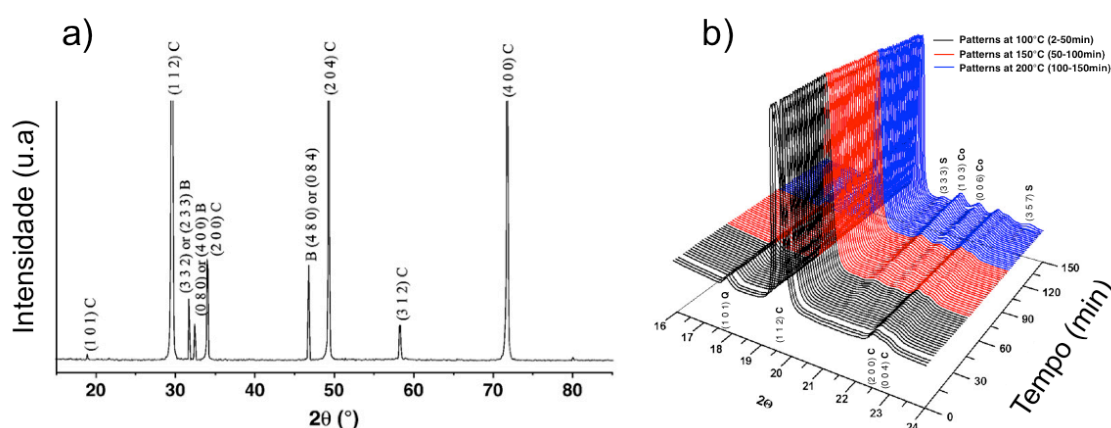


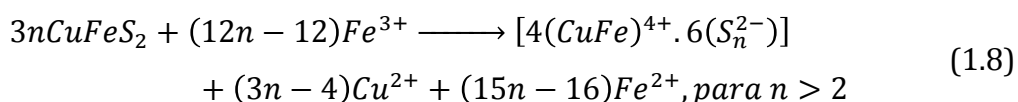
Figura 1.4: a) Difratoograma de raios X de baixo ângulo da calcopirita oxidada a 0,7 V em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em condições atmosféricas durante 6 horas. Calcopirita (C), Bornita (B). Figura adaptada da Ref. [41]. b) Difratoograma de raios X, resolvido no tempo, da superfície da calcopirita lixiviada na presença de ácido sulfúrico e potencial de 0,75 V, em referência ao eletrodo padrão de hidrogênio. Os índices indicados na Figura correspondem aos índices de Miller da CuFeS_2 (C), SiO_2 (Q), CuS (Co), S_8 (S). Figura adaptada da Ref. [35].

Apesar da formação de uma fase deficiente em metais seja recorrentemente citado na literatura, sua determinação experimental é complexa.^[30] Isso se deve ao fato de que essa fase deficiente em metais seria formada apenas nas primeiras camadas atômicas (1-2 camadas). As técnicas experimentais de estudo de superfícies como, por exemplo, XPS ou espectroscopia Auger, chegam a detectar mais de 15 camadas atômicas, de modo que a identificação experimental dessa fase deficiente em metais é de difícil realização.^[30]

A formação de polissulfetos de enxofre (S_n^{2-}), na superfície da calcopirita, também é apontada como um possível agente causador da passivação da

calcopirita. No entanto, assim como no caso anterior, sua determinação não é trivial e é motivo de divergência entre os pesquisadores.^[28,30]

Mikhlin e colaboradores,^[40] em um trabalho de 2004, verificaram que, além da formação de uma fase deficiente em metais, haveria a formação de polissulfetos sobre a superfície do mineral. Harmer e colaboradores,^[43] em 2004, apontaram, através de dados de XPS, a presença de polissulfetos na superfície da calcopirita. Em 2006, em um trabalho mais elaborado, Harmer e colaboradores^[44] analisaram detalhadamente a especiação química da superfície da calcopirita, lixiviada por sulfato férrico, na presença de ácido perclórico ($pH=1$), na temperatura de $85^{\circ}C$. Utilizando técnicas de MEV, XPS e espectroscopia de massas com detector por tempo de voo (ToF-SIMS), os autores detectaram a presença de polissulfetos de enxofre. Segundo os mesmos, os polissulfetos são formados através da eq. (1.8).



Baseado nas informações de XPS, MEV e ToF-SIMS os autores propuseram um modelo para explicar a lixiviação da calcopirita. Nesse modelo, a superfície da calcopirita exposta ao ar é formada por óxidos, hidróxidos e sulfatos. Essas são as primeiras espécies que são consumidas no início da lixiviação, expondo, assim, o cobre, o ferro e o enxofre. Parte do ferro e do cobre são lixiviados como proposto pela eq. (1.8) formando os polissulfetos. Segundo a proposta de Harmer e colaboradores,^[44] os polissulfetos são os responsáveis pela diminuição da cinética das reações de lixiviação.

Apesar de serem apontados como possíveis agentes passivadores da superfície da calcopirita, a presença de polissulfetos ainda não é clara. Parker e colaboradores^[45] realizaram estudos de XPS na superfície da calcopirita e compararam com polissulfetos sintetizados. Eles não conseguiram determinar a presença desses na superfície da calcopirita e ainda observaram que os similares sintéticos são muito instáveis. Segundo Klauber,^[30] essa instabilidade dos polissulfetos é uma evidência de que eles não devem se formar na superfície da calcopirita.

Vale ressaltar que a identificação de polissulfetos na calcopirita por XPS é muito complicada. Isso se deve ao fato de que em um composto do tipo S_n^{2-} , os

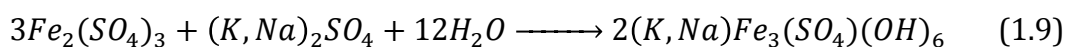
átomos de enxofre possuem número de oxidação (nox) entre -1 e 0. No entanto, na lixiviação da calcopirita há formação de enxofre elementar,^[34] sendo que esse poderia ser o responsável pelos átomos de enxofre com nox 0. Estudos em atmosfera inerte^[46-47] e cálculos teóricos realizados em nosso laboratório^[48] apontam que a superfície da calcopirita se reconstrói formando ligações S-S na superfície, sendo que esses poderiam ser os responsáveis pelos sinais relativos ao átomo de enxofre com nox -1 observados no XPS.

O terceiro possível agente passivador da superfície da calcopirita frequentemente citado na literatura é o enxofre elementar. O trabalho de Dutrizac^[34] mostrou que a maior parte do enxofre da calcopirita é oxidado a enxofre elementar. Dados de MEV^[34] mostram que o enxofre formado no processo de lixiviação pode recobrir as partículas de calcopirita. No entanto, o efeito desse recobrimento sobre o processo de lixiviação não é bem estabelecido.

Considerar o enxofre elementar como possível agente passivador da superfície da calcopirita, permite explicar alguns pontos interessantes. Por exemplo, sabe-se que o processo de lixiviação na presença de cloreto é mais efetivo do que na presença de sulfato.^[28, 31] A justificativa é que, na presença de cloreto, o enxofre elementar formado é mais poroso, permitindo assim uma maior difusão dos agentes lixiviadores. O enxofre elementar também explica o porquê de íons prata catalisarem a reação de lixiviação por Fe^{3+} .^[49-50] Segundo essa proposta, o íon prata reage com a calcopirita formando Ag_2S que seria misturado ao enxofre elementar tornando-o mais poroso.

A presença do enxofre elementar também explicaria a curiosa observação da eficiência do íon Fe^{2+} no processo de lixiviação da calcopirita. Hiroyoshi e colaboradores mostraram através de uma série de artigos que o íon Fe^{2+} também é ativo no processo de lixiviação da calcopirita.^[50-52] Uma explicação para a eficiência do íon Fe^{2+} seria sua capacidade de se mobilizar através de barreiras como, por exemplo, polissulfetos ou enxofre elementar. Na sequência, próximo a superfície, esse íon é oxidado a Fe^{3+} que reagiria com a superfície da calcopirita. Contudo, alguns estudos também apontam que o enxofre elementar formado não leva à passivação da calcopirita,^[35, 41, 53] o que deixa diversas dúvidas sobre o real papel do enxofre no processo.

Por fim, o quarto agente passivador que é frequentemente destacado na literatura, é a jarosita. Trata-se de um precipitado formado através do processo descrito pela eq. (1.9) que pode recobrir a superfície da calcopirita.^[30]



A formação da jarosita é apontada como inevitável, em processos de lixiviação longos.^[30] Sua formação é favorecida em temperaturas mais altas e em pH próximo de 2, mas é reprimida em pH = 1. De modo geral, os processos hidrometalúrgicos de tratamento da calcopirita são feitos em meio muito ácido com o intuito de evitar a formação de jarosita.

O aumento da procura por cobre metálico juntamente com a diminuição das reservas de minério com alto teor de calcopirita, fazem do processo hidrometalúrgico de obtenção de cobre um desafio do ponto de vista químico. Trabalhos recentes tentam compreender melhor a cinética da reação de lixiviação.^[53-58] No entanto, o uso de amostras naturais, com impurezas que podem afetar as reações, bem como o uso de variadas condições experimentais nas reações de lixiviação têm limitado a compreensão do mecanismo químico do processo.

Como mencionado anteriormente, as técnicas experimentais disponíveis para a investigação de superfícies como, por exemplo, XPS e espectroscopia Auger vão além das duas primeiras camadas atômicas. Isso faz com que a interpretação de seus dados relativos à fenômenos químicas nessa interface seja complexa e, muitas vezes, inconclusivos.

Considerando toda a dificuldade de se compreender as reações que ocorrem na superfície da calcopirita, a química teórica surge como uma metodologia capaz de dar alguma contribuição para aumentar o conhecimento sobre a interface do mineral com a solução lixiviante. Métodos teóricos são amplamente utilizados, por exemplo, para o estudo da pirita^[21-23, 59-60] e de óxidos,^[61-63] permitindo, não apenas o estudo da estrutura química da superfície, mas também de como essa interage com outras espécies presentes no meio.

Esta tese tem como objetivo compreender melhor a estrutura e a reatividade da superfície da calcopirita. Com isso, espera-se auxiliar nas interpretações de dados experimentais e dos fenômenos que ocorrem durante o processo hidrometalúrgico de obtenção do cobre. As reconstruções da

superfície, bem como sua interação com moléculas que compõe a solução lixiviante como água e ácidos serão discutidas em detalhes.

Trabalhar na interface sólido/líquido é um desafio do ponto de vista da química teórica. Esse desafio não se deve, apenas, à metodologia em si, a qual está sujeita a diversas aproximações. A elaboração de um modelo apropriado, capaz de representar adequadamente o sistema que se quer modelar, corresponde a uma das maiores dificuldades na simulação dessa interface.

A experiência adquirida com os cálculos na superfície da calcopirita foi fundamental para a investigação de sistemas mais complexos. Durante o estágio sanduíche, realizado na *Jacobs University* Bremen, na Alemanha, sob orientação do Prof. Thomas Heine, um novo desafio foi proposto. Investigar o mecanismo de separação da mistura etanol-água em uma *metal-organic framework* (MOF). Trata-se de um problema bastante interessante e com possível aplicação na produção de bioetanol.^[64-66]

MOFs são sólidos cristalinos porosos formados através da ligação covalente de um nó inorgânico, também conhecido como SBU (*secondary building unit*), com um conector orgânico (Figura 1.5).^[67-69] Entre as principais propriedades desses materiais destacam-se a boa estabilidade térmica e mecânica,^[68] grande área superficial específica,^[68] com alguns materiais apresentando áreas equivalentes a campos de futebol, por grama,^[70] e poros com volumes capazes de acomodar proteínas.^[71]

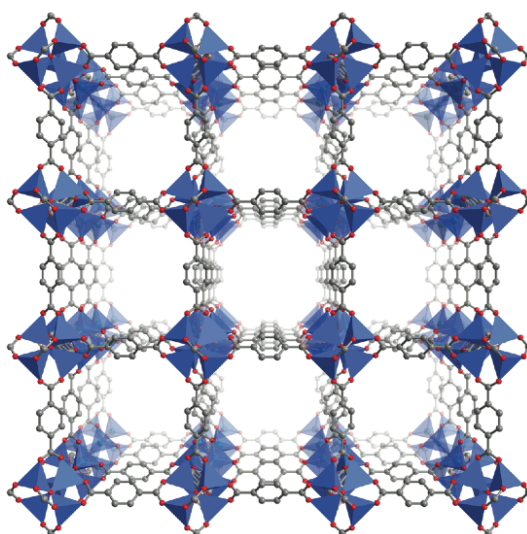


Figura 1.5: Estrutura cristalina da MOF-5, cuja estrutura é $Zn_4O(BDC)_3$ [BDC=benzeno-1,4-dicarboxilato]. A parte azul é a SBU inorgânica formada por Zn_4O . Figura retirada da Ref. [72].

O conceito de química reticular,^[69] estabelecido por Omar Yaghi, permitiu a síntese de diversos materiais com topologia semelhante, mas com poros de dimensões diferentes, ajustando apenas o tamanho do conector orgânico. A Figura 1.6, por exemplo, mostra parte da série isoreticular sintetizada em 2002.^[73] Nessa série, a topologia cúbica da MOF-5^[74] foi utilizada como modelo para a síntese de uma série de novos materiais.

As propriedades de uma MOF podem ser, virtualmente, ajustadas através da escolha adequada dos seus blocos formadores (SBU e conector orgânico). Isso faz com que esses materiais tenham possíveis aplicações em diversas áreas de interesse tecnológico como armazenamento de gases,^[72, 75-78] processos de separação,^[79-80] sensores,^[81] biomedicina,^[82] catálise^[83] e outras.

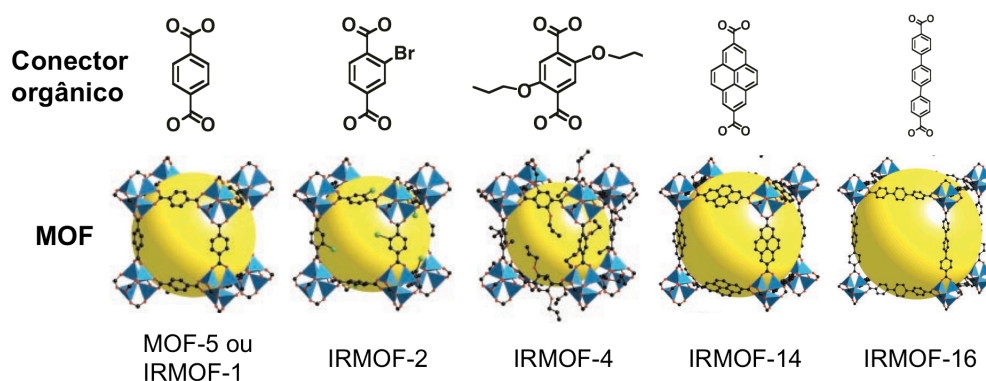


Figura 1.6: Série isoreticular com a mesma topologia cúbica da MOF-5.

Em 2007, Lee e colaboradores sintetizaram a MOF de composição $Zn_2(BDC)_2(TED)$ [BDC: benzeno-1,4-dicarboxilato e TED: trietilenodiamino],^[84] mostrado na Figura 1.7a. Essa MOF possui SBU formada por dois átomos de Zn ligados por duas unidades de BDC nas direções x e y . Os ligantes TED ligam-se aos átomos de zinco ao longo de z . O material tem poros com dimensões de $7,5 \times 7,5 \text{ \AA}$ e $4,8 \times 3,2 \text{ \AA}$ e é estável até 300°C .^[84] Uma propriedade marcante é a estabilidade desse material em água, o que é uma distinção importante de diversas outras MOFs que se decompõem na presença mínima de umidade.^[85] Para possíveis aplicações em larga escala, estabilidade em água é uma característica desejável. Estudos de isotermas de adsorção (Fig. 1.7b) mostram que esse material é capaz de adsorver metanol, etanol, dimetiléter, mas não

adsorve água, o que permitiria sua utilização no processo de produção do bioetanol.

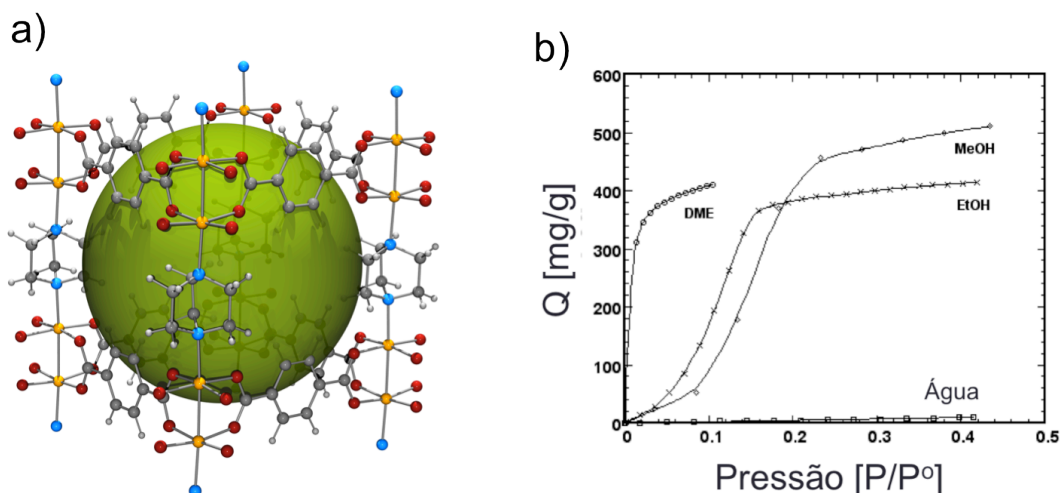


Figura 1.7: a) Estrutura da $Zn_2(BDC)_2(TED)$ e b) isothermas de adsorção de etanol, metanol, dimetiléter e água nesse material.^[84] Zn (laranja), O (vermelho), N (azul), C (cinza), H (branca).

O bioetanol é um combustível obtido a partir da fermentação da sacarose e ganha notoriedade nos Estados Unidos, onde é derivado do milho, e no Brasil, derivado da cana de açúcar.^[64] Entre as principais vantagens desse combustível destacam-se o fato de ser obtido a partir de fontes renováveis e de serem menos poluentes. Contudo, o processo de produção do bioetanol ainda possui alguns entraves.^[66] Um ponto muito importante é a purificação da mistura resultante da fermentação da sacarose. Essa mistura possui uma concentração em torno de 10% de etanol. A concentração a uma solução de etanol 98% não pode ser feita por destilação simples, devido à formação de uma mistura azeotrópica. Isso faz com que a demanda energética para produzir o bioetanol seja muito alta. O balanço energético global, que corresponde à diferença da energia produzida pelo combustível e a energia necessária para prepará-lo é de apenas 25%. Esse valor é baixo, se comparado com o balanço energético global superior a 90% do biodiesel.^[86] Sendo assim, formas mais econômicas de se concentrar a mistura água-etanol teria um grande impacto sobre o bioetanol.

Zeólitas podem ser utilizadas para fazer a concentração do bioetanol,^[87-88] contudo, elas retêm moléculas de água no interior de seus poros através de fortes interações íon-dipolo. Assim, há também um grande gasto energético para reciclar o material, o que impacta negativamente no balanço energético global.

MOFs, como $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$, são uma alternativa interessante para se fazer a concentração do combustível, pois retêm moléculas de etanol no interior do poro e, com um aquecimento brando, seria possível reciclar o material. Isso resultaria em uma forma energeticamente mais eficiente de produzir o bioetanol.

As isotermas de adsorção (Fig. 1.7b) mostram que $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$ adsorve preferencialmente etanol do que água, contudo, o mecanismo de separação no interior do poro não era conhecido. O estudo teórico desse problema esbarra, novamente, na dificuldade de se modelar a interface sólido/líquido. No caso do estudo das MOFs, as dificuldades vão além da elaboração de um modelo adequado. Há também dificuldades metodológicas, visto que a interação das moléculas com a superfície da MOF envolve principalmente interações fracas, cuja descrição teórica ainda é complicada. O desafio de modelar esse material e propor um mecanismo de separação água/álcool foi também abordado.

O desenvolvimento de uma metodologia capaz de simular e calcular a reatividade química na interface sólido/líquido é, portanto, o objetivo geral desta tese. Dois fenômenos de extrema importância científica e tecnológica foram investigados: a) a reatividade química da superfície da calcopirita e b) o mecanismo de separação água/álcool no MOF $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$.

Essa tese foi organizada de modo que, em cada capítulo de resultados, a motivação para o estudo, os detalhes computacionais e as referências bibliográficas foram apresentadas. O capítulo 2 fornece uma visão geral das diversas metodologias teóricas empregadas ao longo de todo o trabalho. No capítulo 3, a reconstrução de diversas superfícies da calcopirita são apresentadas, com ênfase na estrutura geométrica e eletrônica. No capítulo 4 desta tese, a superfície (001) é utilizada como modelo para investigar a interação da água com a superfície do mineral. A visão da interface sólido/líquido é aprimorada no capítulo 5 com a análise da interação dos ácidos clorídrico e sulfúrico com a superfície do mineral. No capítulo 6, a interface sólido/líquido é modelada para investigar o mecanismo de separação etanol-água no MOF $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{TED})$. Por fim, no capítulo 7, as principais conclusões e perspectivas serão discutidas.

1.1 Referências

- [1] D. J. Vaughan, in *Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 61* (Ed.: J. J. Roso), The mineralogical Society of America, Chantilly, **2006**.
- [2] A. Akcil, S. Koldas, Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies, *J. Cleaner Prod.* **2006**, *14*, 1139-1145.
- [3] D. J. Vaughan, J. R. Craig, *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*, Cambridge University Press, Cambridge, **1978**.
- [4] A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Goslowsky, H. Tributsch, Photoactive Synthetic Polycrystalline Pyrite (FeS₂), *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1579-1582.
- [5] A. Ennaoui, S. Fiechter, W. Jaegermann, H. Tributsch, Photoelectrochemistry of Highly Quantum Efficient Single-Crystalline N-FeS₂ (Pyrite), *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 97-106.
- [6] A. Ennaoui, H. Tributsch, Iron Sulfide Solar-Cells, *Solar Cells* **1984**, *13*, 197-200.
- [7] S. S. Wang, R. N. Seefurth, Electrochemical Studies of FeS₂ Electrodes in Various Sulfide-Containing Molten-Salts, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 530-535.
- [8] G. D. Cody, N. Z. Boctor, J. A. Brandes, T. R. Filley, R. M. Hazen, H. S. Yoder, Assaying the Catalytic Potential of Transition Metal Sulfides for Abiotic Carbon Fixation, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 2185-2196.
- [9] C. Huber, G. Wachtershauser, Activated Acetic Acid by Carbon Fixation on (Fe,Ni)S under Primordial Conditions, *Science* **1997**, *276*, 245-247.
- [10] E. Blochl, M. Keller, G. Wachtershauser, K. O. Stetter, Reactions Depending on Iron Sulfide and Linking Geochemistry with Biochemistry, *PNAS* **1992**, *89*, 8117-8120.
- [11] G. Wächtershäuser, Groundworks for an Evolutionary Biochemistry: The Iron-Sulphur World, *Prog. Biophys. Mol. Biol* **1992**, *58*, 85-201.
- [12] C. L. Wiersma, J. D. Rimstidt, Rates of Reaction of Pyrite and Marcasite with Ferric Iron at pH-2, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1984**, *48*, 85-92.
- [13] R. Murphy, D. R. Strongin, Surface Reactivity of Pyrite and Related Sulfides, *Surf. Sci. Rep.* **2009**, *64*, 1-45.
- [14] M. Birkholz, S. Fiechter, A. Hartmann, H. Tributsch, Sulfur Deficiency in Iron Pyrite(FeS_{2-x}) and its Consequences for Band-Structure Models, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 11926-11936.
- [15] A. P. Chandra, A. R. Gerson, The Mechanisms of Pyrite Oxidation and Leaching: A Fundamental Perspective, *Surf. Sci. Rep.* **2010**, *65*, 293-315.
- [16] J. D. Rimstidt, D. J. Vaughan, Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism, **2003**. 873-880.
- [17] D. Wei, Osseo-Asare, Semiconductor Electrochemistry of Particulate Pyrite, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 546-553.
- [18] J. Bower, K. S. Savage, B. Weinman, M. O. Barnett, W. P. Hamilton, W. F. Harper, Immobilization of Mercury by Pyrite (FeS₂), *Environ. Pollut.* **2008**, *156*, 504-514.
- [19] K. S. Savage, D. Stefan, S. W. Lehner, Impurities and Heterogeneity in Pyrite: Influences on Electrical Properties and Oxidation Products, *Appl. Geochem.* **2008**, *23*, 103-120.
- [20] N. N. Nair, E. Schreiner, D. Marx, Glycine at the Pyrite-Water Interface: The Role of Surface Defects, *JACS* **2006**, *128*, 13815-13826.

- [21] A. Stirling, M. Bernasconi, M. Parrinello, Defective Pyrite (100) Surface: An ab initio Study, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 8.
- [22] A. Stirling, M. Bernasconi, M. Parrinello, Ab initio Simulation of Water Interaction with the (100) Surface of Pyrite, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8917-8926.
- [23] A. Stirling, M. Bernasconi, M. Parrinello, Ab initio Simulation of H₂S Adsorption on the (100) Surface of Pyrite, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4934-4939.
- [24] *Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira, Instituto Brasileiro de Mineração* <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001145.pdf>, acessado dia 07/04/2011.
- [25] A. S. Barnard, S. P. Russo, Morphological Stability of Pyrite FeS₂ Nanocrystals in Water, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5376-5380.
- [26] A. V. Bandura, J. D. Kubicki, J. O. Sofo, Comparisons of Multilayer H₂O Adsorption onto the (110) Surfaces of Alpha-TiO₂ and SnO₂ as Calculated with Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11616-11624.
- [27] W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A. K. Biswas, *Extractive Metallurgy of copper*, Pergamon, Oxford, **2002**.
- [28] E. M. Cordoba, J. A. Munoz, M. L. Blazquez, F. Gonzalez, A. Ballester, Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion. Part I: General Aspects, *Hydrometallurgy* **2008**, *93*, 81-87.
- [29] R. P. Hackl, D. B. Dreisinger, E. Peters, J. A. King, Passivation of Chalcopyrite During Oxidative Leaching in Sulfate Media, *Hydrometallurgy* **1995**, *39*, 25-48.
- [30] C. Klauber, A Critical Review of the Surface Chemistry of Acidic Ferric Sulphate Dissolution of Chalcopyrite with Regards to Hindered Dissolution, *Int. J. Miner. Process.* **2008**, *86*, 1-17.
- [31] L. Velasquez-Yevenes, M. Nicol, H. Miki, The Dissolution of Chalcopyrite in Chloride Solutions Part 1. The Effect of Solution Potential, *Hydrometallurgy* **2010**, *103*, 108-113.
- [32] M. Nicol, H. Miki, L. Velasquez-Yevenes, The Dissolution of Chalcopyrite in Chloride Solutions Part 3. Mechanisms, *Hydrometallurgy* **2010**, *103*, 86-95.
- [33] L. V. Yevenes, H. Miki, M. Nicol, The Dissolution of Chalcopyrite in Chloride Solutions Part 2: Effect of Various Parameters on the Rate, *Hydrometallurgy* **2010**, *103*, 80-85.
- [34] J. E. Dutrizac, Elemental Sulfur Formation During the Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite, *Can. Metall. Q.* **1989**, *28*, 337-344.
- [35] D. Majuste, V. S. T. Ciminelli, P. J. Eng, K. Osseo-Asare, Applications of in situ Synchrotron XRD in Hydrometallurgy: Literature Review and Investigation of Chalcopyrite Dissolution, *Hydrometallurgy* **2013**, *131-132*, 54-66.
- [36] P. Acero, J. Cama, C. Ayora, Kinetics of Chalcopyrite Dissolution at pH 3, *Eur. J. Mineral.* **2007**, *19*, 173-182.
- [37] R. I. Holliday, W. R. Richmond, An Electrochemical Study of the Oxidation of Chalcopyrite in Acidic Solution, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *288*, 83-98.
- [38] A. N. Buckley, R. Woods, An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Oxidation of Chalcopyrite, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2403-2413.

- [39] Q. Yin, G. H. Kelsall, D. J. Vaughan, K. E. R. England, Atmospheric and Electrochemical Oxidation of the Surface of Chalcopyrite (CuFeS_2), *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 1091-1100.
- [40] Y. L. Mikhlin, Y. V. Tomashevich, I. P. Asanov, A. V. Okotrub, V. A. Varnek, D. V. Vyalikh, Spectroscopic and Electrochemical Characterization of the Surface Layers of Chalcopyrite (CuFeS_2) Reacted in Acidic Solutions, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *225*, 395-409.
- [41] D. Majuste, V. S. T. Ciminelli, K. Osseo-Asare, M. S. S. Dantas, R. Magalhães-Paniago, Electrochemical Dissolution of Chalcopyrite: Detection of Bornite by Synchrotron Small angle X-ray Diffraction and its Correlation with the Hindered Dissolution Process, *Hydrometallurgy* **2012**, *111-112*, 114-123.
- [42] G. W. Warren, M. E. Wadsworth, S. M. Elraghy, Passive and Transpassive Anodic Behavior of Chalcopyrite in Acid-Solutions, *Metall. Trans. B* **1982**, *13*, 571-579.
- [43] S. L. Harmer, A. R. Pratt, W. H. Nesbitt, M. E. Fleet, Sulfur Species at Chalcopyrite (CuFeS_2) Fracture Surfaces, *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 1026-1032.
- [44] S. L. Harmer, J. E. Thomas, D. Fornasiero, A. R. Gerson, The Evolution of Surface Layers Formed During Chalcopyrite Leaching, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 4392-4402.
- [45] A. Parker, C. Klauber, A. Kougianos, H. R. Watling, W. van Bronswijk, An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Mechanism of Oxidative Dissolution of Chalcopyrite, *Hydrometallurgy* **2003**, *71*, 265-276.
- [46] R. G. Acres, S. L. Harmer, D. A. Beattie, Synchrotron XPS Studies of Solution Exposed Chalcopyrite, Bornite, and Heterogeneous Chalcopyrite with Bornite, *Int. J. Miner. Process.* **2010**, *94*, 43-51.
- [47] C. Klauber, Fracture-induced Reconstruction of a Chalcopyrite (CuFeS_2) Surface (vol 35, pg 415, 2003), *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 770-770.
- [48] C. de Oliveira, H. A. Duarte, Disulphide and Metal Sulphide Formation on the Reconstructed (0 0 1) Surface of Chalcopyrite: A DFT Study, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 1319-1324.
- [49] E. M. Cordoba, J. A. Munoz, M. L. Blazquez, F. Gonzalez, A. Ballester, Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion. Part III: Effect of Redox Potential on the Silver-Catalyzed Process, *Hydrometallurgy* **2008**, *93*, 97-105.
- [50] N. Hiroyoshi, M. Arai, H. Miki, M. Tsunekawa, T. Hirajima, A New Reaction Model for the Catalytic Effect of Silver Ions on Chalcopyrite Leaching in Sulfuric Acid Solutions, *Hydrometallurgy* **2002**, *63*, 257-267.
- [51] N. Hiroyoshi, H. Miki, T. Hirajima, M. Tsunekawa, A Model for Ferrous-Promoted Chalcopyrite Leaching, *Hydrometallurgy* **2000**, *57*, 31-38.
- [52] N. Hiroyoshi, H. Miki, T. Hirajima, M. Tsunekawa, Enhancement of Chalcopyrite Leaching by Ferrous Ions in Acidic Ferric Sulfate Solutions, *Hydrometallurgy* **2001**, *60*, 185-197.
- [53] A. Ghahremaninzhad, E. Asselin, D. G. Dixon, Electrochemical Evaluation of the Surface of Chalcopyrite During Dissolution in Sulfuric Acid Solution, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5041-5056.
- [54] J. Li, N. Kawashima, K. Kaplun, V. J. Absolon, A. R. Gerson, Chalcopyrite Leaching: The Rate Controlling Factors, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 2881-2893.

- [55] B. E. Kimball, J. D. Rimstidt, S. L. Brantley, Chalcopyrite Dissolution Rate Laws, *Appl. Geochem.* **2010**, *25*, 972-983.
- [56] G. K. Parker, R. Woods, G. A. Hope, Raman Investigation of Chalcopyrite Oxidation, *Colloids Surf., A* **2008**, *318*, 160-168.
- [57] E. M. Cordoba, J. A. Munoz, M. L. Blazquez, F. Gonzalez, A. Ballester, Passivation of Chalcopyrite During its Chemical Leaching with Ferric Ion at 68 Degrees C, *Miner. Eng.* **2009**, *22*, 229-235.
- [58] G. Nazari, E. Asselin, Morphology of Chalcopyrite Leaching in Acidic Ferric Sulfate Media, *Hydrometallurgy* **2009**, *96*, 183-188.
- [59] M. Blanchard, M. Alfredsson, J. Brodholt, K. Wright, C. R. A. Catlow, Arsenic Incorporation into FeS₂ Pyrite and its Influence on Dissolution: A DFT Study, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 624-630.
- [60] M. Blanchard, K. Wright, J. D. Gale, C. R. A. Catlow, Adsorption of As(OH)₃ on the (001) Surface of FeS₂ Pyrite: A Quantum-Mechanical DFT Study, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11390-11396.
- [61] M. Sumita, C. P. Hu, Y. Tateyama, Interface Water on TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces: First-Principles Study with TiO₂ Slabs Dipped in Bulk Water, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18529-18537.
- [62] C. Zhang, P. J. D. Lindan, Towards a First-Principles Picture of the Oxide-Water Interface, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9183-9190.
- [63] C. J. Zhang, P. J. D. Lindan, Multilayer Water Adsorption on Rutile TiO₂(110): A First-Principles Study, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4620-4630.
- [64] M. Balat, H. Balat, C. Öz, Progress in Bioethanol Processing, *Prog. Energy Combust. Sci* **2008**, *34*, 551-573.
- [65] J. Goldemberg, The Ethanol Program in Brazil, *Environ. Res. Lett.* **2006**, *1*, 014008-014013.
- [66] H.-J. Huang, S. Ramaswamy, U. W. Tschirner, B. V. Ramarao, A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefineries, *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *62*, 1-21.
- [67] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.
- [68] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Metal-Organic Frameworks: a New Class of Porous Materials, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
- [69] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular Synthesis and the Design of New Materials, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- [70] D. F. Sun, D. J. Collins, Y. X. Ke, J. L. Zuo, H. C. Zhou, Construction of Open Metal-Organic Frameworks Based on Predesigned Carboxylate Isomers: From Achiral to Chiral Nets, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3768-3776.
- [71] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks, *Science* **2012**, *336*, 1018-1023.
- [72] K. Sumida, D. L. Rogow, J. a. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724-781.

- [73] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and their Application in Methane Storage, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- [74] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [75] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
- [76] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782-835.
- [77] A. Kuc, T. Heine, G. Seifert, H. A. Duarte, H₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Dispersion or Electrostatic Interactions?, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6597-6600.
- [78] A. Kuc, T. Heine, G. Seifert, H. A. Duarte, On the Nature of the Interaction Between H₂ and Metal-Organic Frameworks, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 543-550.
- [79] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [80] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, Metal-Organic Frameworks for Separations, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869-932.
- [81] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105-1125.
- [82] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, Metal-Organic Frameworks in Biomedicine, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232-1268.
- [83] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, Homochiral Metal-Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196-1231.
- [84] J. Y. Lee, D. H. Olson, L. Pan, T. J. Emge, J. Li, Microporous Metal-Organic Frameworks with High Gas Sorption and Separation Capacity, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1255-1262.
- [85] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)(3) (MOF-5), *JACS* **2007**, *129*, 14176-14177.
- [86] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, D. Tiffany, Environmental, Economic, and Energetic Costs and Benefits of Biodiesel and Ethanol Biofuels, *PNAS* **2006**, *103*, 11206-11210.
- [87] Y. Cui, H. Kita, K.-I. Okamoto, Zeolite T Membrane: Preparation, Characterization, Pervaporation of Water/Organic Liquid Mixtures and Acid Stability, *J. Membr. Sci.* **2004**, *236*, 17-27.
- [88] D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, D. Bhattacharyya, Pervaporation of Alcohol-Water and Dimethylformamide-Water Mixtures Using Hydrophilic Zeolite NaA Membranes: Mechanisms and Experimental Results, *J. Membr. Sci.* **2000**, *179*, 185-205.

Capítulo 2: Fundamentos Teóricosⁱ

Neste capítulo, os fundamentos teóricos dos métodos utilizados nesta tese serão apresentados. É importante ressaltar que não é objetivo deste texto esgotar os assuntos e tratar as teorias com todo o seu rigor e fundamentação matemática. O principal objetivo deste capítulo é apresentar, ao leitor, as metodologias empregadas e os princípios teóricos que as fundamentam. Para uma discussão mais aprofundada e completa, sugere-se as referências citadas ao longo do texto.

2.1 Teoria do Funcional de Densidade

Com o desenvolvimento da mecânica quântica no século XX, a resolução da equação de Schroedinger e o cálculo da energia de um sistema químico, bem como o cálculo de suas propriedades, tornou-se possível. Apesar de a resolução analítica da equação de Schroedinger estar limitada a sistemas contendo apenas um elétron, metodologias numéricas aproximadas permitem a resolução de um problema multieletrônico com um nível de exatidão aceitável. Dentre esses, o método Hartree-Fock (HF) é importante, pois é o ponto de partida para outros métodos. O método HF consiste em se aproximar a função de onda de um sistema de N elétrons por um determinante de Slater^[1] de N funções de um elétron. Essa aproximação descreve um sistema de férmions. No entanto, no método HF a correlação eletrônica é desprezada. A energia de correlação, apesar de pequena, é importante para se descrever muitos processos químicos. Esse efeito pode ser incluído através de métodos de perturbação (MP2, MP3, etc.),^[2] de métodos *coupled-cluster* (CC, CCS, CCSD, CCSD(T)...)^[2] e interações de configuração (CI, CISD, CISD(T)),^[3] sendo esses métodos conhecidos como *post-Hartree-Fock* (*post-HF*).

A teoria do funcional de densidade (DFT),^[4-6] difere do método HF bem como dos métodos *post-HF* por ter, como variável básica, a densidade eletrônica do sistema e não sua função de onda. Isso, em teoria, reduz significativamente a dimensionalidade do problema multi-eletrônico. Contudo, isso não ocorre na

ⁱ Partes deste capítulo foram incluídos em um trabalho de revisão aceito para ser publicado como capítulo do livro *Specialist Periodical Reports* editado pela *Royal Society of Chemistry*.

prática devido à limitações metodológicas. Entre as vantagens da DFT destaca-se o fato de o método incluir a correlação eletrônica com um custo computacional comparável ao método HF, uma vez que os métodos *post-HF* têm custo computacional muito alto. Esse menor custo computacional da DFT permite que sistemas com muitos átomos de interesse para biologia e ciências dos materiais sejam modelados.

A ideia de se utilizar a densidade eletrônica para estudar propriedades de materiais é tão antiga quanto o conhecimento que se tem sobre elétron. Em 1900, apenas 3 anos após a descoberta do elétron por Thomson, Drude aplicou a ideia de densidade eletrônica, associada à teoria dos gases ideais, para descrever a condutividade elétrica de um metal, obtendo relativo sucesso na descrição da lei de Ohm.^[7] Em 1927, Thomas e Fermi e, posteriormente, Dirac propuseram uma forma de se calcular a energia de um sistema eletrônico usando a densidade eletrônica como variável básica.^[8] No entanto, apenas em 1964, com a publicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn,^[9] que a DFT ganhou o *status* de teoria fundamentada em bases físicas sólidas. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn estabelece uma relação entre o potencial externo, geralmente exercida pelos núcleos, e a densidade eletrônica. Eles demonstraram que, para uma dada densidade eletrônica fundamental, existe um único potencial externo. Assim, o conhecimento da densidade eletrônica é condição única para se saber o número de elétrons e o potencial externo ao qual os elétrons estão sendo submetidos, definindo completamente o sistema eletrônico. No entanto, vale salientar que normalmente não se tem a densidade eletrônica e sim o potencial externo e o número de elétrons, ou seja, tem-se um problema inverso. O segundo teorema, por sua vez, estabelece o princípio variacional para DFT, sendo que, de acordo com o teorema, não se conhecendo a densidade eletrônica exata que descreve o sistema, uma densidade eletrônica aproximada fornecerá uma energia igual ou maior do que a fornecida pela densidade eletrônica exata.

Apesar do formalismo introduzido pelos teoremas de Hohenberg-Kohn, foi apenas no ano seguinte que Kohn e Sham^[10] propuseram uma metodologia capaz de resolver as equações e obter a energia total do sistema. De uma forma geral, o funcional da energia eletrônica de um sistema pode ser decomposto de acordo com a equação (2.1):

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.1)$$

Na qual o primeiro termo do lado direito da eq. (2.1) corresponde ao funcional de energia cinética dos elétrons do sistema. $V_{ne}[\rho]$ descreve a interação dos elétrons com os núcleos atômicos e $V_{ee}[\rho]$ corresponde à interação entre os elétrons. Esse último termo pode ser decomposto em três contribuições, a interação coulombiana, interação de troca e a correlação eletrônica. Existem duas grandes dificuldades na eq. (2.1). A primeira delas é o primeiro termo, uma vez que um funcional para descrever a energia cinética dos elétrons de um sistema não é conhecido. A segunda dificuldade está no último termo da eq. (2.1), pois também não é conhecido um funcional exato para se descrever a parte não clássica da interação elétron-elétron.

Segundo a interpretação de Levy,^[11] o método Kohn-Sham consiste em usar um sistema de referência no qual os elétrons não interagem, mas que têm a mesma densidade eletrônica do sistema real. Esse sistema de referência é resolvido a partir da eq. de Schroedinger que inclui um potencial local, uma vez que os elétrons não interagem entre si. A solução dessa equação segue o protocolo usado para se resolverem as equações HF, ou seja, a função de onda do sistema é expressa como um determinante de Slater^[1] de funções de um elétron. Com essa aproximação é possível calcular a energia cinética dos elétrons do sistema de referência de forma exata. A parte residual da energia cinética, que corresponde à diferença da energia cinética do sistema de referência e do sistema real, é incluída no termo de troca e correlação. No método Kohn-Sham, usa-se o seguinte hamiltoniano para se descrever o sistema de referência

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Sendo que, na eq. (2.2), o primeiro termo do lado direito corresponde ao operador de energia cinética e o segundo termo corresponde a um potencial efetivo. Como, no sistema de referência, os elétrons não interagem, é possível resolver-se a equação de Schroedinger para esse sistema, considerando cada elétron individualmente:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r})\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2.3)$$

sendo que a densidade eletrônica do sistema é dada da como:

$$\rho = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (2.4)$$

Na qual N é o número total de elétrons do sistema. A conexão entre o sistema de referência e o sistema real é feita através do potencial efetivo que é dado pela equação (2.5):

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Na eq. (2.5), o primeiro termo do lado direito corresponde ao potencial externo sentido por um elétron localizado em \mathbf{r} , o segundo termo corresponde à interação coulombiana e o terceiro termo corresponde ao potencial de troca e correlação que é definido da seguinte forma:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.6)$$

As equações (2.2) a (2.6) são conhecidas como equações Kohn-Sham. O potencial efetivo, na eq. (2.5), depende da densidade eletrônica e a densidade eletrônica na eq. (2.4) depende da função de onda, ψ_i , que, por sua vez, depende do potencial efetivo na eq. (2.3). Desta forma, um procedimento autoconsistente deve ser proposto para a resolução dessas equações. Após a resolução das equações, a energia total do sistema pode ser avaliada através da eq. (2.7).

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc} - \int \rho(\mathbf{r})V_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

Hohenberg e Kohn provaram, através de seus teoremas, que existe um funcional exato que permite avaliar corretamente a energia do sistema. No entanto, esse funcional não é conhecido. A grande dificuldade da DFT está no último termo da eq. (2.5), o potencial de troca e correlação, sendo que é esse termo que diferencia os diversos métodos DFT. Existem na literatura, diversas propostas de funcionais de troca e correlação. Os funcionais locais, por exemplo, baseiam-se em uma distribuição homogênea de elétrons e funcionam satisfatoriamente para sólidos metálicos. Já os funcionais GGAs, como o PBE,^[12] BLYP^[13-14] e PW91^[15] melhoram a descrição do sistemas moleculares incluindo o gradiente da densidade eletrônica.^[16]

Apesar de ter custo computacional menor do que métodos *post*-HF, a DFT ainda está limitada a sistemas com cerca de 100-200 átomos. Sendo assim, como esse método poderia ser utilizado para a descrição de sólidos e superfícies que são sistemas que contém um número de átomos da ordem do número de Avogrado? A resposta para esta pergunta está no teorema de Bloch.

Apesar de não ser objetivo deste texto detalhar aspectos teóricos de física do estado sólido, alguns pontos serão ressaltados para a melhor compreensão do teorema de Bloch, que tem grande importância para o estudo das propriedades eletrônicas de sólidos.

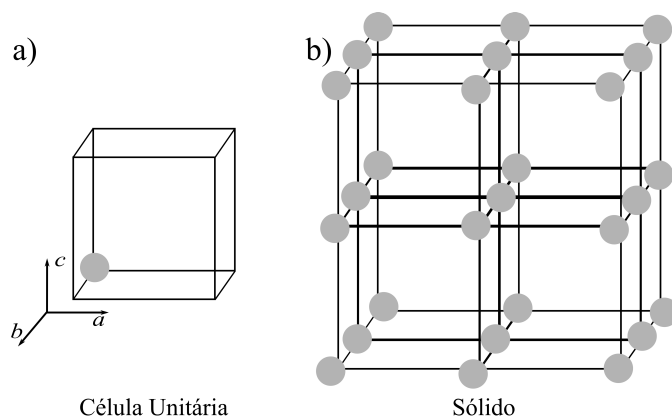


Figura 2.1: Esquema da a) célula unitária e de b) um sólido cristalino.

A Figura 2.1b mostra um exemplo de um sólido cristalino. Um sólido cristalino é um sistema periódico formado pela repetição de uma unidade cristalográfica básica, conhecida como célula unitária^[17] (Figura 2.1a). A célula unitária é a menor unidade que, quando propagada ao longo dos vetores cristalográficos $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ ou $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, como são mais conhecidos na literatura, dá origem ao sólido. Pode-se definir o vetor de translação \mathbf{R} .

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_i \in \text{inteiros} \quad (2.8)$$

que é um vetor que faz a translação de um ponto específico dentro de uma célula unitária para um ponto equivalente em outra célula unitária, dentro do sólido cristalino.

O hamiltoniano que descreve os elétrons em um sólido cristalino pode ser dividido em duas contribuições. Uma primeira, relativa à energia cinética dos elétrons e uma segunda, que é um potencial no qual estão incluídas as interações elétron-núcleo e também elétron-elétron. A parte potencial desse hamiltoniano tem a seguinte propriedade

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

que é uma consequência da periodicidade do sólido cristalino. O teorema de Bloch^[7, 17-18] estabelece que os autovetores de um hamiltoniano de um elétron, com a propriedade estabelecida pela eq. (2.9), podem ser escritos na forma de uma onda plana multiplicado por uma função com a periodicidade da rede, conforme estabelecido pela eq. (2.10)

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

sendo que \mathbf{k} são vetores de onda (ou pontos) do espaço recíproco e a função $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem a seguinte propriedade

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.11)$$

As condições de contorno de Born-von Karman impõe que a função de onda seja periódica em uma determinada rede cristalina.^[7] O impacto disso é que os vetores \mathbf{k} são quantizados, ou seja, só podem assumir valores específicos. O índice n , presente nas eqs. (2.10) e (2.11), é conhecido como índice de banda^[7] e surge porque, para cada ponto \mathbf{k} do espaço recíproco, resolve-se a equação de Schroedinger ou Kohn-Sham e obtêm-se um conjunto de autovetores e autovalores. O conjunto de autovalores nos diferentes pontos \mathbf{k} é conhecido como estrutura de banda do sólido e, a partir dessa estrutura de banda, é possível tirar informações como, por exemplo, se o sólido é um isolante, um condutor ou um semicondutor. Na Figura 2.2, a estrutura de banda de uma folha de grafite é apresentada, sendo que o índice usado para nomear alguns pontos \mathbf{k} específicos vem da teoria de grupo, mas não são muito relevantes, no momento, para a presente discussão.

O espaço real é o espaço das coordenadas e é completamente definido pelos vetores cristalinos $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$. O espaço recíproco, por sua vez, é o espaço dos momentos que é definido pelos vetores $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$, que são gerados de modo a satisfazer $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, em que δ_{ij} é o delta de Kronecher. Não será feita, neste texto, uma discussão detalhada do espaço recíproco, mas esse possui grande importância no estudo da dinâmica dos elétrons e também na difração de raios X.^[7, 17-18] Assim como foi definido no espaço real, uma célula primitiva a partir da qual é possível gerar toda a rede cristalina, também é possível, no espaço recíproco, definir uma unidade básica, a partir da qual é possível gerar toda a rede recíproca. A unidade básica é conhecida como primeira zona de

Brillouin e, assim como feito para o espaço real, pode-se definir um vetor de translação \mathbf{G} que une dois pontos equivalentes no espaço recíproco.

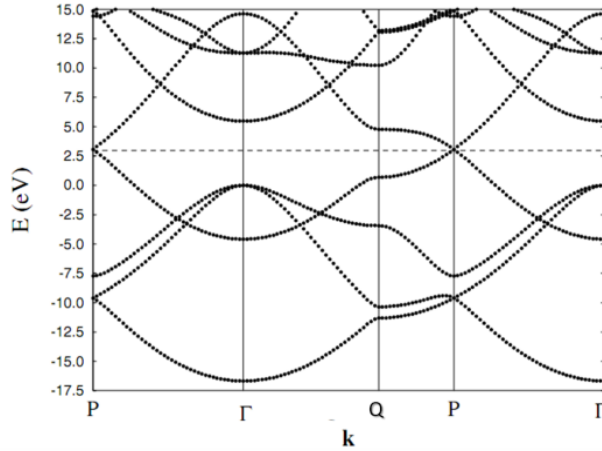


Figura 2.2: Estrutura de banda de uma folha de grafite calculada usando o método de ondas planas. Figura retirada da ref. [18], página 146.

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad m_i \in \text{inteiros} \quad (2.12)$$

O teorema de Bloch contorna o problema de se resolver a equação de Schroedinger (ou Kohn-Sham) para um número infinito de elétrons de um sólido cristalino resolvendo apenas para os elétrons contidos dentro de uma célula unitária. O preço por isso é que a solução passa a ser uma função de vetores \mathbf{k} contidos dentro da primeira zona de Brillouin.^[19-20] O número de pontos \mathbf{k} no espaço recíproco depende do volume do cristal, de modo que, para um cristal infinito, existem infinitos pontos \mathbf{k} formando um contínuo. Em princípio, deve-se resolver a eq. de Schroedinger para infinitos pontos \mathbf{k} o que torna o problema impossível de ser avaliado. No entanto, pontos \mathbf{k} próximos possuem soluções muito parecidas de modo que não é necessário resolver o problema para cada ponto \mathbf{k} , mas apenas para um número finito deles. Existem, atualmente, diversas metodologias que aplicam a teoria de grupo para considerar apenas os pontos \mathbf{k} mais importantes.^[21-23]

2.2 O Método de Ondas Planas

Do ponto de vista metodológico, para se resolver as equações Kohn-Sham é conveniente expandir a função de onda em um conjunto de funções de base. Algumas metodologias usam funções do tipo gaussianas ou funções de Slater localizadas sobre os núcleos atômicos, no entanto, para sistemas periódicos, essas metodologias não são computacionalmente as mais eficientes pelas

dificuldades de convergência do cálculos SCF devido às condições de fronteira do sistema periódico. Para esses sistemas, a escolha natural é expandir a função $u_{n,k}(\mathbf{r})$, na eq. (2.10), em ondas planas, $\sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, de modo que a eq. (2.10) possa ser escrita como a eq. (2.13)

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.13)$$

sendo que \mathbf{G} são vetores do espaço recíproco definidos pela eq. (2.12). A eq. (2.13) sugere que seja feita uma expansão em um número infinito de ondas planas, o que torna essa metodologia impraticável. É possível mostrar que estas ondas planas estão relacionadas com a energia cinética de um sistema formado por elétrons livres.^[24-25] Os elétrons de caroço do átomo correspondem a um desafio para a utilização de ondas planas, visto a função de onda desses elétrons apresentam muitas oscilações na região próxima ao núcleo. Isso requer muitas ondas planas para sua correta descrição. Contudo, metodologias como pseudopotenciais (seção 2.3) permitem a substituição desses elétrons por um potencial. Assim, na prática, utilizando pseudopotencial, as ondas planas relativas a um alto valor de energia cinética possuem um coeficiente muito baixo e pouco contribuem na expansão da eq. (2.13). Com base nisso, determina-se um valor de energia cinética, de modo que todas as ondas planas dentro desse valor são incluídas na expansão, enquanto que as demais são desprezadas.

A escolha de uma metodologia baseada em ondas planas para resolver as equações Kohn-Sham de sistemas periódicos é considerado uma escolha natural pelo fato de se poder escolher ondas planas com a mesma periodicidade da célula primitiva. Outra vantagem é o fato dessas funções serem deslocalizadas, o que as tornam ideais para a descrição de sistemas metálicos. São também ortogonais e práticas para a utilização de transformada de Fourier, uma ferramenta matemática importante para cálculos de sistemas periódicos, visto que parte das equações são resolvidas no espaço recíproco. Essa metodologia também tem a vantagem de estar livre do erro de superposição de base, que muitas vezes compromete resultados obtidos de cálculos usando funções de base localizadas. Entre as desvantagens estão o fato de serem requeridas muitas ondas planas para a descrição de um sistema e essa metodologia não é eficiente para computação em paralelo.

Vale destacar que, diferentemente das metodologias que usam funções de base localizadas sobre os átomos, cujo custo computacional aumenta em função do número de átomos no sistema, no método de ondas planas o custo computacional depende do volume da célula. No estudo de superfícies, o uso de ondas planas é oneroso por ser necessário usar uma supercélula com um grande espaço vazio na direção normal à superfície. Essa região, apesar de não conter átomos, é preenchida com ondas planas.

Substituindo a expansão em ondas planas apresentada na eq. (2.13) na expressão da equação Kohn-Sham dada na eq. (2.3), chega-se à seguinte expressão.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}\right) \sum_{\mathbf{G}} C_{i,k+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{G}} C_{i,k+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.14)$$

Multiplicando-se a eq. (2.14), à esquerda, por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ e integrando sobre todo o volume da célula chega-se em uma forma particular da equação Kohn-Sham.^[19]

$$\left[\sum_{\mathbf{G}} -\frac{\hbar}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}| \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{i,k+\mathbf{G}} = \varepsilon_i C_{i,k+\mathbf{G}} \quad (2.15)$$

Sendo que, na equação secular (2.15), o primeiro termo do lado esquerdo é a energia cinética, que é dada por uma matriz diagonal. Os potenciais, oriundos do potencial efetivo, (atração elétron-núcleo, repulsão coulombiana elétron-elétron e potencial de troca e correlação, respectivamente) estão escritos em termos de suas transformadas de Fourier, como indicado genericamente na eq. (2.16).

$$V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = \int \hat{V}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (2.16)$$

A resolução da eq. (2.15) é feita através da diagonalização da matriz hamiltoniana H, cujos elementos, $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$, são dados pelos termos em colchetes na eq. (2.15).

2.3 Pseudopotenciais

A possibilidade de se expandir a função de onda de um sistema periódico em um conjunto de ondas planas é um desafio do ponto de vista metodológico.

Primeiramente, porque, em átomos pesados, existe um número muito grande de elétrons que devem ser tratados. Segundo, a função de onda correspondente aos estados de valência oscilam muito na região dos elétrons mais internos (região do caroço) o que requer um número muito grande de ondas planas, para uma descrição correta dessa função de onda de valência.

Uma forma de se contornar os problemas mencionados acima e permitir o cálculo de sistema com muitos elétrons é através da teoria do pseudopotencial que teve sua origem, em 1959, com o trabalho de Phillips e Kleinman.^[26]

No método do pseudopotencial, considera-se que o comportamento dos elétrons da região do caroço seja uma característica do átomo, não sofrendo alterações significativas em função do ambiente químico no qual esse está inserido. Além do mais, são os elétrons de valência os responsáveis pelas propriedades químicas importantes como, por exemplo, as ligações químicas. Sendo assim, os elétrons de caroço são substituídos por um potencial que, quando somado às outras contribuições como, por exemplo, a interação elétron-núcleo e a repulsão elétron-elétron, dá origem a um pseudopotencial que é sentido pelos elétrons de valência.

Um átomo de Fe, por exemplo, possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ com 26 elétrons. Desta forma, são necessários, pelo menos, 15 orbitais para acomodar esses elétrons sendo que cada um desses orbitais é expandido em um conjunto de funções de base centradas em átomos ou em ondas planas. Com o uso de pseudopotenciais, considera-se apenas os elétrons de valência ($4s^2 3d^6$) explicitamente, sendo que esses elétrons sentem um potencial constante devido aos elétrons mais internos ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Desta forma, um problema de 26 elétrons passa a ser um problema de 8 elétrons. Nesse novo problema, apenas 6 orbitais devem ser expandidos em um conjunto de funções de base centradas em átomos ou ondas planas.

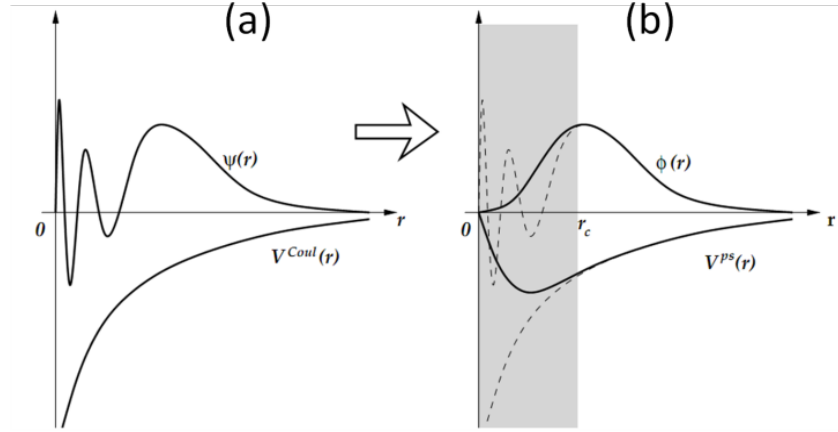


Figura 2.3: Representação de (a) uma função de onda de valência com o respectivo potencial coulombiano sentido pelos elétrons e (b) uma pseudofunção de onda dos elétrons de valência com o respectivo pseudopotencial. Figura reproduzida da ref. [18], página 76.

Além de diminuir o número de elétrons do sistema para o número de elétrons de valência, as novas funções de onda que vão descrever esses elétrons são mais suaves na região do caroço, conforme mostrado na Figura 2.3, o que faz com que um número muito menor de ondas planas seja necessário para uma boa descrição do sistema.

Usaremos a notação de *Bra* e *Ket*,^[27] e $|\psi^{(v)}\rangle$ e $|\psi^{(c)}\rangle$ como autoestados que descrevem os elétrons de valência e do caroço, respectivamente. Quando o operador hamiltoniano atua sobre esses autoestados resulta nos autovalores $\varepsilon^{(v)}$ e $\varepsilon^{(c)}$, respectivamente. Seja $|\phi^{(v)}\rangle$ um novo conjunto de funções de estado de valência que se relaciona com $|\psi^{(v)}\rangle$ através da eq. (2.17)

$$|\psi^{(v)}\rangle = |\phi^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\phi^{(v)}\rangle |\psi^{(c)}\rangle \quad (2.17)$$

na qual o segundo termo do lado direito da eq. (2.17) é um operador de projeção que remove a sobreposição dos estados de valência com os estados de caroço. Aplicando o operador hamiltoniano nos autoestados de valência e substituindo a função de onda de valência pela expressão da eq. (2.17) chega-se na eq. (2.18).

$$\begin{aligned} \hat{H}|\psi^{(v)}\rangle &= \varepsilon^{(v)}|\psi^{(v)}\rangle \\ \hat{H}|\phi^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\phi^{(v)}\rangle \hat{H}|\psi^{(c)}\rangle &= \varepsilon^{(v)} \left[|\phi^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\phi^{(v)}\rangle |\psi^{(c)}\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

Considerando que $\hat{H}|\psi^{(c)}\rangle = \varepsilon^{(c)}|\psi^{(c)}\rangle$ e reorganizando a eq. (2.18) chega-se no seguinte resultado.

$$\left[\hat{H} + \sum_c (\varepsilon^{(v)} - \varepsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\phi^{(v)}\rangle = \varepsilon^{(v)} |\phi^{(v)}\rangle \quad (2.19)$$

O hamiltoniano que descreve o sistema pode ser decomposto em uma contribuição de energia cinética e um potencial. Separando essas duas contribuições obtém-se uma equação base do método do pseudopotencial.

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V} + \sum_c (\varepsilon^{(v)} - \varepsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \right] |\phi^{(v)}\rangle &= \varepsilon^{(v)} |\phi^{(v)}\rangle \\ \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}^{PP} \right] |\phi^{(v)}\rangle &= \varepsilon^{(v)} |\phi^{(v)}\rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

na qual

$$\hat{V}^{PP} = \hat{V} + \sum_c (\varepsilon^{(v)} - \varepsilon^{(c)}) |\psi^{(c)}\rangle \langle \psi^{(c)}| \quad (2.21)$$

A eq. (2.20) é uma equação interessante, pois é um problema de autovalor, semelhante à eq. de Schroedinger (ou Kohn-Sham) no qual os elétrons de valência sentem um potencial diferente, dado pela eq. (2.21). Considerando que a energia dos elétrons de valência é maior do que a energia dos elétrons da região do caroço, o segundo termo da eq. (2.21) é uma contribuição positiva ao potencial. Sendo que este termo atua como se estivesse “deslocando” os elétrons de valência para fora da região do caroço. Essa nova função de onda que descreve o sistema, $|\phi^{(v)}\rangle$, é a pseudofunção de onda que, conforme pode ser visto na Figura 2.3, é muito mais suave na região do caroço e mantém as mesmas características da função de onda original fora dessa região. Outra característica marcante da eq. (2.20) é que os autovalores obtidos quando o hamiltoniano com o pseudopotencial atua sobre a pseudofunção de onda é o mesmo que quando o hamiltoniano, considerando todos os elétrons, atua sobre a função de onda verdadeira.

Na prática, o pseudopotencial é construído fazendo-se a inversão da equação de autovalor,^[28] como mostrado na eq. (2.22),

$$V^{PP} = \varepsilon^{(v)} + \frac{1}{2}\nabla^2 \frac{|\phi^{PP(v)}\rangle}{|\phi^{PP(v)}\rangle} \quad (2.22)$$

na qual a pseudofunção de onda, enfatizada pelo subscrito PP, é construída seguindo uma série de condições. O pseudopotencial é gerado numericamente para cada momento angular dos estados de valência.^[29] Na sequência, por conveniência computacional, uma forma analítica do pseudopotencial é gerada ajustando-o a uma função gaussiana.

Existem, na literatura, diversos métodos de se construir a pseudofunção de onda para se obter um bom pseudopotencial.^[28-35] Em cada um, a função de onda deve seguir quatro condições fundamentais.^[34] Primeiramente, estabelece-se um raio de corte, r_c . A primeira condição para se obter uma pseudofunção de onda estabelece que r_c deve estar depois do último nó da função de onda, como mostrado na Figura 2.3. A ideia dessa condição é simples. Uma vez que o objetivo é obter uma pseudofunção de onda suave, toda a dificuldade inerente ao nó deve ser evitada. A segunda condição estabelece que a pseudofunção de onda deve coincidir com a função de onda acima para r maiores do que r_c .

$$\phi^{PP(v)}(\mathbf{r}) = \psi^{(v)}(\mathbf{r}) \quad \text{para } r > r_c \quad (2.23)$$

A terceira condição estabelece que a carga contida até o raio de corte deva ser igual na função de onda e na pseudofunção de onda, como estabelecido pela eq. (2.24).

$$\int_0^{r_c} |\phi^{PP(v)}(\mathbf{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi^{(v)}(\mathbf{r})|^2 r^2 dr \quad (2.24)$$

A quarta condição, por sua vez, estabelece que tanto a função de onda quanto a pseudofunção de onda devem dar origem aos mesmos autovalores.

Os pseudopotenciais que seguem as quatro condições apresentadas acima são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada. Existe outra família de pseudopotenciais, conhecidos como *ultrasoft*, na qual os pseudopotenciais de Vanderbilt^[36] se destacam. Eles têm como característica o fato de violarem a condição dada pela eq. (2.24) e fazer uma correção com a utilização de um fator de compensação. Essa aproximação suaviza significativamente a função de onda reduzindo, significativamente, o número de ondas planas que devem ser utilizados e, conseqüentemente, o custo computacional.

Os diversos métodos disponíveis na literatura para gerar pseudopotenciais de norma conservada diferem entre si na forma de definir a

função de onda no intervalo de 0 a r_c . O que se faz é definir uma função analítica em função de alguns parâmetros e ajusta-se esses parâmetros, através de um procedimento iterativo que está esquematizado na Figura 2.4, de modo a satisfazer as quatro condições estabelecidas acima e ainda garantir a continuidade da pseudofunção de onda e das suas duas primeiras derivadas em r_c . O ajuste dos parâmetros é feito usando um cálculo HF ou DFT do mesmo átomo considerando todos os elétrons.

No método de Troullier-Martins,^[34] um dos mais populares da literatura e que foi usado neste trabalho para a produção de pseudopotenciais, a pseudofunção de onda é definida da seguinte forma

$$\phi_l(\mathbf{r}) = \begin{cases} \psi_l^{TE}(\mathbf{r}); & \text{para } r > r_c \\ r^{-l} \exp[p(\mathbf{r})]; & \text{para } r < r_c \end{cases} \quad (2.25)$$

sendo que, na eq. (2.25), l é o momento angular, TE é uma abreviação para todos os elétrons e $p(\mathbf{r})$ é um polinômio dado pela eq. (2.26),

$$p(\mathbf{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.26)$$

na qual os coeficientes c_0 , c_2 , c_4 , c_6 , c_8 , c_{10} e c_{12} são os parâmetros que são ajustados no processo de produção do pseudopotencial.

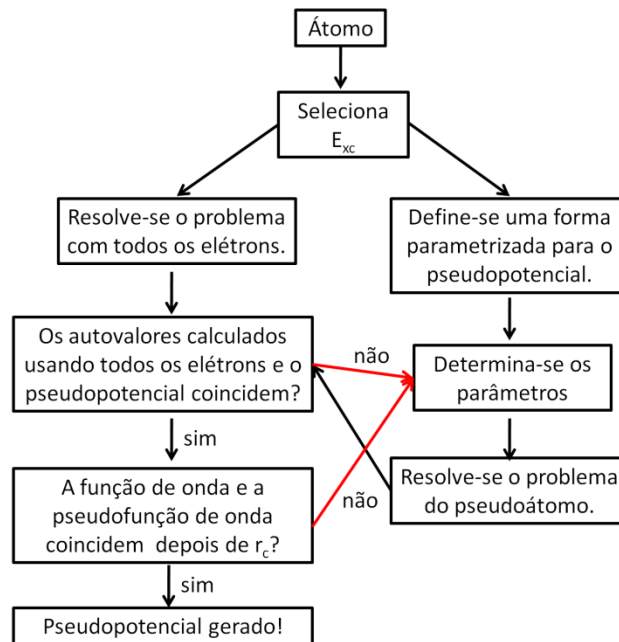


Figura 2.4: Procedimento iterativo para a elaboração de um pseudopotencial.

Os métodos de pseudopotencial representam grande avanço no cálculo de estrutura eletrônica. Eles permitem o estudo de sistemas grandes e que

envolvem átomos com muitos elétrons. Apesar de o formalismo de ondas planas não requerer o uso de pseudopotencial, na prática, todos os cálculos com ondas planas envolvem o uso de pseudopotenciais. Metodologias que usam funções de base centradas nos átomos, não requerem o uso dessas metodologias. No entanto, em muitas situações, esses métodos são usados com o intuito de se diminuir o custo computacional do cálculo.

Apesar de o processo de produção de um pseudopotencial ser razoavelmente simples, não existem garantias de que os diversos pseudopotenciais disponíveis em bancos de dados vão descrever bem o sistema de interesse. Desta forma, é necessário que se verifique se o pseudopotencial disponível é adequado para descrever o sistema de interesse.

Uma alternativa aos pseudopotenciais, são as metodologias derivadas do método *Augmented Plane Wave* (APW), proposto por Slater.^[37-38] Nesta tese, especialmente no capítulo 6, utilizou-se o método PAW (*Projector Augmented-Wave*) proposto por Peter Blöchl, em 1994.^[39] Não é objetivo deste texto discutir a matemática por trás do PAW, mas as ideias que norteiam essa metodologia serão apresentadas aqui.

No PAW, usa-se uma função de onda auxiliar ($|\tilde{\psi}_i\rangle$) mais suave, evitando as complicações da função de onda real ($|\psi_i\rangle$), na região próxima do núcleo. O índice i , usado nas funções de onda, refere-se a funções de um elétron. Teoria de transformação é então utilizada, para se obter a função de onda real, a partir da função de onda auxiliar,^[39-40] como indicado na eq. (2.27), no qual \tilde{T} é um operador de transformação.

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

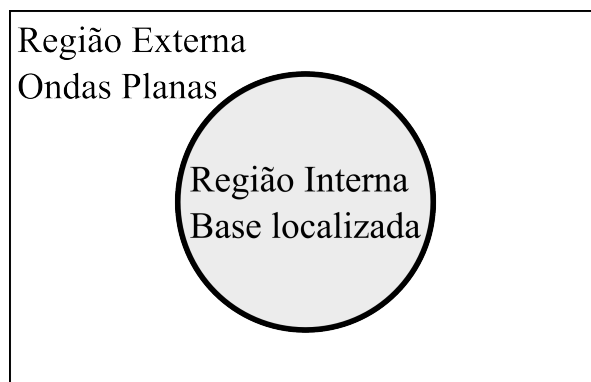


Figura 2.5: Esquema de fragmentação de um átomo no método PAW.

Na prática, o átomo é fragmentado em duas regiões: uma região interna próxima do núcleo, na qual a função de onda apresenta o comportamento mais complicado e a região externa, como mostrado na Figura 2.5.

A função de onda auxiliar é construída expandindo as funções da região interna do átomo em um conjunto de funções de base localizadas. Na região externa, por sua vez, usa-se ondas planas. No PAW, considera-se que a região interna não varia, de modo que ela é calculada apenas uma vez e tabelada.^[40]

Entre as vantagens do PAW sobre os pseudopotenciais está o fato de que se trata de um método que considera todos os elétrons e não apenas os elétrons de valência. Assim, as informações da região próxima ao núcleo são acessíveis usando essa metodologia. Além disso, acredita-se que o PAW possui uma transferibilidade maior do que os métodos de pseudopotenciais.^[41]

2.4 Conjunto de Funções de Base Numérica

Conforme discutido na seção 2.2 deste texto, para a resolução da equação de Schroedinger ou Kohn-Sham é necessário expandir a função de onda que descreve o sistema em um conjunto de funções matemáticas. Substituindo a função de onda por essa expansão em funções de base, chega-se a um problema matricial que é resolvido por alguma técnica algébrica como, por exemplo, diagonalização de matrizes. Na seção 2.2, foi discutido o método de ondas planas que é muito utilizado, juntamente com pseudopotenciais (seção 2.3), para o estudo de sólidos. Outra possibilidade é expandir a função de onda em funções de um elétron centradas nos átomos. Essas funções podem ser do tipo gaussiana ou funções de Slater.^[8, 20] Essas metodologias são capazes de descrever de forma satisfatória sistemas moleculares e sólidos. No entanto, têm como gargalo o fato de o tempo de cálculo escalar exponencialmente ($\propto N^{2-3}$),^[19] no qual N é o tamanho do conjunto de funções de base utilizada.

A busca por metodologias que escalonem linearmente é um campo bastante ativo na pesquisa em química teórica e computacional.^[42-43] Sendo essas metodologias um ponto chave para permitir cálculos DFT de sistemas complexos.

Um requisito crucial para o desenvolvimento de métodos que escalonem linearmente com o tamanho do sistema é o uso de funções de bases localizadas

com um raio de corte que torna a função estritamente zero após uma determinada distância. Apesar de parecer um pouco contraditório, uma vez, que a lógica indica que bases mais extensas vão produzir os melhores resultados, bases extensas geram matrizes com muitos elementos diferentes de zero, ou seja, matrizes não esparsas. Bases localizadas, por sua vez, geram matrizes esparsas que são mais facilmente diagonalizadas. Vale destacar que o fato das bases serem localizadas é uma certa limitação para o cálculo de sistemas moleculares. No entanto, para sólidos e superfícies, essa limitação é contornada devido ao emprego de condições de limite periódicos, por isso, esse tipo de função vem sendo empregado com resultados satisfatórios.^[44]

Apesar de não serem tão populares quanto as funções de base do tipo gaussiana e de Slater, as funções de bases numéricas são uma alternativa interessante para se produzir funções localizadas. Vale destacar que esse tipo de função é utilizado no programa SIESTA^[44] (*Spanish initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), um programa voltado para o cálculo DFT de sistema com muitos átomos e que foi utilizado ao longo deste trabalho. Como foi necessário gerar as funções de base numéricas para todos os átomos usados nesse trabalho, será feita uma breve discussão de algumas características desse tipo de função de base.

O orbital atômico pode ser escrito conforme apresentado na eq. (2.28),

$$\chi_{ilmn}(\mathbf{r}) = R_{ilm}(\mathbf{r})Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.28)$$

na qual o primeiro termo do lado direito é a parte radial do orbital enquanto que o segundo termo corresponde aos harmônicos esféricos. O índice i , na eq. (2.28), refere-se ao átomo no qual esse orbital está centrado, os índices l e m fazem referência ao momento angular enquanto que o índice n indica que podem existir diferentes contribuições radiais com a mesma contribuição angular, o que será detalhado abaixo.

No caso das funções de base numérica, o que se faz é resolver, numericamente, a parte radial da equação Kohn-Sham para um átomo isolado, em uma malha fina, através do método de Numerov. Na sequência a função radial é obtida através da interpolação por *spline* cúbico dos valores na malha.^[44]

As funções de base numéricas podem ser bem simples, com apenas uma função radial para cada harmônico esférico, sendo essas funções conhecidas

como *single-zetas* (SZ). Ou podem ser mais elaboradas, com mais de uma função radial para cada harmônico esférico (índice “n” da eq. (2.28)), sendo essas funções conhecidas como *multiple-zetas* (MZ). No SIESTA, as MZ são geradas a partir da SZ de modo que elas tenham o mesmo comportamento, a partir de um raio estabelecido, e são descritas por um polinômio de zero até esse raio, conforme indicado pela eq. (2.29)

$$\chi_i^{2s}(\mathbf{r}) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2), & \text{para } r < r^l \\ \chi_i^{1s}(\mathbf{r}), & \text{para } r > r^l \end{cases} \quad (2.29)$$

na qual os parâmetros a_l e b_l são escolhidos de modo a garantir a continuidade da função e de sua derivada no raio r^l .^[45] Funções de polarização também podem ser incluídas através da teoria de perturbação na qual um pequeno campo elétrico é aplicado sobre o átomo isolado.^[42]

Como discutido acima, um ponto importante para se obter métodos que escale o custo computacional linearmente com o tamanho do sistema é obter funções que sejam localizadas. As funções de base obtidas para um átomo livre são bastante extensas, de modo que é necessário o uso de técnicas que reduzam a extensão dessas funções. Existem diversas metodologias para se produzir funções numéricas localizadas. No método de Sankey e Niklewski,^[46] por exemplo, o átomo é confinado dentro de poço de potencial infinito. No entanto, esse método tem como problema o fato de o orbital ter uma descontinuidade. Nos métodos de Porezag e colaboradores^[47] e Horsfield^[48] usa-se um potencial suave de confinamento, $V(\mathbf{r}) = V_0 r^2$ e $V(\mathbf{r}) = V_0 r^6$, respectivamente, sendo V_0 o potencial relativo ao átomo livre. Essas duas aproximações têm a desvantagem da função orbital não convergir para zero a uma distância finita e tem que ser truncado, de modo semelhante ao método de Sankey e Niklewski.^[46] Outro problema dos potenciais de confinamento suave apresentados acima está o fato de que estes potenciais alteram o pseudopotencial, o que não é desejado. Uma alternativa ao uso de potenciais de confinamento é alterar o orbital do átomo livre,^[49-50] mas esses métodos levam a problemas semelhantes aos apresentados acima.

O programa SIESTA usa um potencial suave de confinamento desenvolvido por Junquera e colaboradores^[45] dado pela eq. (2.30)

$$V(\mathbf{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r_i} \quad (2.30)$$

na qual r_i corresponde a um raio interno, escolhido em congruência com o raio de corte do pseudopotencial e r_c é um raio de corte a partir do qual o orbital é zero. O raio de corte do orbital, r_c , é determinado por um parâmetro, a variação da energia do orbital devido ao confinamento. Esse parâmetro é pré-estabelecido como sendo 0,02 Ry e, em geral, fornece funções de base satisfatórias, no entanto, em determinadas situações pode ser necessário alterar esse valor para produzir bases mais extensas.

Na Figura 2.6 são apresentadas as funções radiais para os orbitais 3s, 3p e 3d do átomo de enxofre. Essas bases foram geradas, neste trabalho, considerando-se um parâmetro de confinamento de 0,02 Ry.

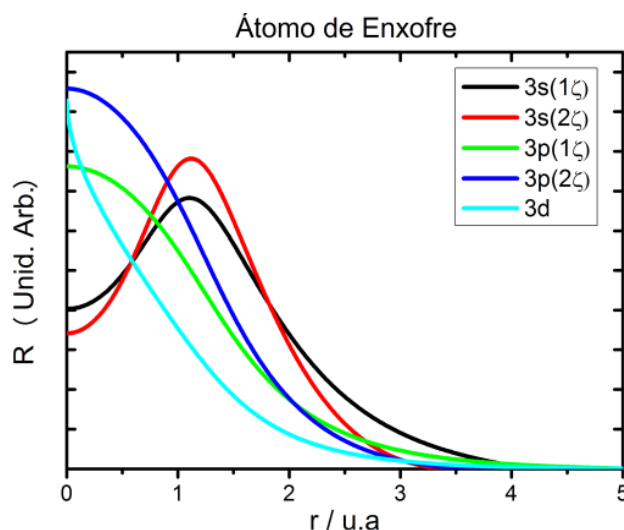


Figura 2.6: Funções radiais para os orbitais 3s, 3p e 3d do átomo de enxofre gerados através do método de confinamento suave com um parâmetro de confinamento de 0,02 Ry.

2.5 Correção de dispersão em DFT

Dispersão consiste em uma das mais importantes formas de interação entre duas moléculas. Apesar de ter intensidade muito menor do que ligações de hidrogênio, as interações de dispersão tem papel importante na conformação de diversas biomoléculas e também na interação de substratos com superfície. Desta forma, a descrição teórica da contribuição de dispersão é fundamental para uma boa modelagem de um sistema.

A origem da dispersão está na flutuação momentânea da densidade eletrônica de um sistema, dando origem a dipolos e multipolos superiores instantâneos. Esses irão interagir com multipolos de moléculas próximas.^[51] Trata-se de um efeito de correlação eletrônica que, segundo London, possui uma dependência com a distância da ordem de R^{-6} .^[51] DFT, como discutido na seção 2.1, não descreve correlação eletrônica de forma correta. Ela é feita de forma aproximada, através de diferentes funcionais propostos na literatura.^[6, 8] Assim, DFT não descreve interações de dispersão de forma adequada, o que é uma limitação no tratamento de sistemas fracamente ligados.

Existem, na literatura, diversas formas de incluir o efeito de dispersão em cálculos DFT.^[52-56] Neste trabalho, utilizou-se a correção de dispersão de Grimme, que foi proposta em 2004 (D1),^[57] estendida em 2006 (D2)^[58] e 2010 (D3).^[59] Nesse método, a energia total de um sistema pode ser escrito de acordo com a eq. (2.30), na qual E_{DFT} é a energia total obtida em um cálculo DFT e E_{disp} é a energia de dispersão.

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (2.30)$$

Trata-se de uma correção a posteriori na energia total, que não altera a estrutura eletrônica do sistema.

Nos métodos D1 e D2, propostos por Grimme, E_{disp} é calculado de acordo com a Eq. (2.31).^[57-58]

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\alpha}(\mathbf{R}_{ij}) \quad (2.31)$$

Na qual, N_{at} é o número de átomos no sistema, C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par ij , \mathbf{R}_{ij} é a distância entre o par atômico, s_6 é um fator de escalonamento que depende diretamente do funcional utilizado no cálculo DFT. $f_{\alpha}(\mathbf{R}_{ij})$ é uma função de suavização, dada pela eq. (2.32), na qual R_0 corresponde à soma dos raios de van der Waals e α é um parâmetro ajustável. Sua função é evitar dupla contagem, visto que, apesar de DFT não incluir toda a dispersão, por usar um funcional aproximado, ela consegue incluir parte desse efeito.

$$f_{\alpha}(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(R_{ij}/R_0-1)}} \quad (2.32)$$

As diferenças mais marcantes entre as propostas de Grimme de 2004 (D1) e 2006 (D2) está no cálculo dos coeficientes de dispersão (C_6^{ij}). No primeiro caso, os coeficientes são obtidos de forma empírica,^[57] enquanto que, no esquema D2, os parâmetros são calculados de forma semi-empírica através de alguns parâmetros atômicos.^[58]

O esquema de correção de Grimme e colaboradores,^[59] proposto em 2010, é ligeiramente diferente dos anteriores. O termo de dispersão considera não apenas interações entre pares, $E^{(2)}$, mas também contribuições de três corpos, $E^{(3)}$. Contudo, essa última contribuição é muito pequena.^[59] Há uma diferença no cálculo da contribuição de pares, na comparação com os métodos anteriores. Enquanto que nos métodos D1 e D2 apenas os termos de ordem 6 eram considerados, no método D3 considera-se também os termos 8, 10, ..., como mostrado na eq. (2.33), contudo, novamente, suas contribuições são pequenas.

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \sum_{n=6,8,10\dots} S_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{\alpha,n}(R_{ij}) \quad (2.33)$$

A função de suavização também é ligeiramente diferente como mostrado na eq. (2.34). Diferentemente da função apresentada na eq. (2.32), no método D3, a função de suavização possui fatores de escala que dependem da ordem da interação (6,8,10...)

$$f_{\alpha,n}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6(R_{ij}/(s_{r,n}R_0^{ij}))^{-\alpha_n}} \quad (2.34)$$

O esquema de correção de dispersão proposto por Grimme é um dos mais populares da literatura. Isso porque ele possui um custo computacional relativamente baixo e o seu nível de parametrização é baixo. No caso do método D3, por exemplo, os únicos parâmetros ajustáveis são o S_n (eq. 2.33) e o α_n (eq. 2.34).

Neste trabalho, utilizou-se os métodos D2 e D3 no estudo da interação de gases com *Metal-Organic Frameworks*, cujos resultados serão apresentados no capítulo 6.

2.6 Considerações Finais

Neste capítulo, aspectos fundamentais e metodológicos utilizados nos cálculos realizados neste trabalho foram apresentados e discutidos de forma

simplificada. Detalhes computacionais e protocolos de execução dos cálculos serão fornecidos em cada um dos capítulos de resultados. Vale salientar que os métodos teóricos e os programas computacionais usados neste trabalho estão amplamente testados na literatura e, para uma revisão mais detalhadas desses métodos sugere-se as seguintes referências. Os livros textos do Ashcroft e Mermin^[7] e Kittel^[17] para aspectos fundamentais das estruturas cristalográficas e eletrônica de sólidos. Sobre a metodologia DFT e sua implementação para o cálculo de sólidos, os livros de Kaxiras,^[18] Viana, Fázio e Canuto^[25] e Sholl e Steckel^[24] são sugeridos. Os artigos de Soler e colaboradores^[44] e Giannozzi e colaboradores^[60] discutem em detalhes as implementações dos programas SIESTA e PWscf, respectivamente.

2.7 Referências

- [1] J. C. Slater, The Theory of Complex Spectra, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- [2] M. A. Castro, S. Canutto, in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (Eds.: N. H. Morgon, K. Coutinho), Livraria da Física, São Paulo, **2007**.
- [3] F. R. Ornellas, in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (Eds.: N. H. Morgon, K. Coutinho), Livraria da Física, São Paulo, **2007**.
- [4] H. A. Duarte, Chemical Reactivity Indexes from Density Functional Theory: Formalism and Perspectives, *Quim. Nova* **2001**, *24*, 501-508.
- [5] N. H. Morgon, R. Custodio, The Density Functional Theory, *Quim. Nova* **1995**, *18*, 44-55.
- [6] H. A. Duarte, W. R. Rocha, in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (Eds.: N. H. Morgon, K. Coutinho), Livraria da Física, São Paulo, **2007**.
- [7] N. W. Ashcroft, N. D. Mernin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, New York, **1976**.
- [8] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, **2004**.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B864-B871.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133-1138.
- [11] M. Levy, Universal Variational Functionals of Electron-Densities, 1st-Order Density-Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the V-Representability Problem, *PNAS* **1979**, *76*, 6062-6065.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [13] A. D. Becke, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [14] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [15] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation energy, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [16] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry, *PCCP* **2009**, *11*, 10757-10816.
- [17] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 7 ed., LTC, Rio de Janeiro, **2006**.
- [18] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, São Paulo, **2007**.
- [19] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Energy Calculations - Molecular-Dynamics and Conjugate Gradients, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045-1097.
- [20] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Second ed., Wiley, Sussex, **2007**.
- [21] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Special Points in Brillouin Zone, *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 5747-5753.

- [22] R. A. Evarestov, V. P. Smirnov, Special Points of the Brillouin-Zone and Their Use in the Solid-State Theory, *Phys. Status Solidi B* **1983**, *119*, 9-40.
- [23] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188-5192.
- [24] D. S. Sholl, J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [25] J. D. M. Viana, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo, **2004**.
- [26] J. C. Phillips, L. Kleinman, New Method for calculating Wave Functions in Crystal and Molecules, *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287-294.
- [27] A. Szabo, N. S. Ostlundo, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, INC, Mineola, New York, **1996**.
- [28] W. R. Wadt, P. J. Hay, Ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for Main Group Elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- [29] P. J. Hay, W. R. Wadt, Ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for the Transition-Metal Atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [30] P. J. Hay, W. R. Wadt, Ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- [31] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter, Pseudopotential That Work - from H TO Pu, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 4199-4228.
- [32] D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotential, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494-1497.
- [33] G. P. Kerker, Non-Singular Atomic Pseudopotential for Solid-State Applications, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1980**, *13*, L189-L194.
- [34] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient Pseudopotential for Plane-Wave Calculations, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993-2006.
- [35] A. Zunger, M. L. Cohen, 1st-Principles Nonlocal-Pseudopotential Approach in the Density-Functional Formalism - Development and Application to Atoms, *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 5449-5472.
- [36] D. Vanderbilt, Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- [37] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 846-851.
- [38] D. J. Singh, L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, 2nd ed., Springer, New York, **2006**.
- [39] P. E. Blöchl, Projector Augmented-Wave Method, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953-17979.
- [40] P. E. Blochl, C. J. Forst, J. Schimpl, Projector Augmented Wave Method: ab initio Molecular Dynamics with Full Wave Functions, *Bull. Mater. Sci.* **2003**, *26*, 33-41.
- [41] G. Kresse, From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758-1775.
- [42] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, A. Garcia, J. M. Soler, Linear-Scaling ab-initio Calculations for Large and Complex Systems, *Phys. Status Solidi B* **1999**, *215*, 809-817.

- [43] P. Ordejon, E. Artacho, J. M. Soler, Self-Consistent Order-N Density-Functional Calculations for Very Large Systems, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 10441-10444.
- [44] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, The SIESTA Method for ab initio Order-N Materials Simulation, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745-2779.
- [45] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, Numerical Atomic Orbitals for Linear-Scaling Calculations, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*.
- [46] O. F. Sankey, D. J. Niklewski, Ab initio Multicenter Tight-Binding Model for Molecular-Dynamics Simulations and other Applications in Covalent System, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3979-3995.
- [47] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Kohler, G. Seifert, R. Kaschner, Construction of Tight-binding-like Potentials on the Basis of Density-Functional Theory - Applications to Carbon, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 12947-12957.
- [48] A. P. Horsfield, Efficient ab initio Tight Binding, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 6594-6602.
- [49] C. Elsasser, N. Takeuchi, K. M. Ho, C. T. Chan, P. Braun, M. Fahnle, Relativistic Effects on Ground-State Properties of 4D-Transitions and 5D-Transition Metals, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 4371-4394.
- [50] S. D. Kenny, A. P. Horsfield, H. Fujitani, Transferable Atomic-Type Orbital Basis Sets for Solids, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 4899-4905.
- [51] I. G. Kaplan, *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, John Wiley & Sons, Sussex, **2006**.
- [52] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Muck-Lichtenfeld, Density Functional Theory with Dispersion Corrections for Supramolecular Structures, Aggregates, and Complexes of (Bio)organic Molecules, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 741-758.
- [53] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, E. Kaxiras, Hydrogen Bonding and Stacking Interactions of Nucleic Acid Base Pairs: A Density-Functional-Theory Based Treatment, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5149-5155.
- [54] Y. Andersson, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, van der Waals Interactions in Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 102-105.
- [55] O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani, Optimization of Effective Atom Centered Potentials for London Dispersion Forces in Density Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 153004.
- [56] L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchkovskii, G. Seifert, H. A. Duarte, An Efficient a Posteriori Treatment for Dispersion Interaction in Density-Functional-Based Tight Binding, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 841-847.
- [57] S. Grimme, Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463-1473.
- [58] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [59] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-154123.

- [60] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502-395521.

Capítulo 3: Reconstrução das superfícies da calcopiritaⁱ

3.1 Introdução

Quando um sólido sofre uma força de cisalhamento ele pode clivar expondo uma determinada superfície. Ao ser exposta, essa superfície pode sofrer dois fenômenos: a relaxação e a reconstrução.^[1-2] A relaxação consiste em uma acomodação das camadas atômicas, modificando o espaçamento entre as mesmas, com o intuito de aumentar a estabilidade da superfície. A reconstrução, por sua vez, envolve mudanças mais radicais. Ela consiste na modificação química da superfície através da formação ou quebra de ligações químicas. Entender como a superfície está exposta é de fundamental importância do ponto de vista químico, visto que qualquer fenômeno na interface sólido-líquido ou sólido-gás envolve diretamente a superfície.

Diferentemente de outros sulfetos minerais, a calcopirita não apresenta um plano preferencial de clivagem. Acredita-se que, sob certas condições, ela sofra clivagem em diversos planos.^[3]

Tasker^[4] discute três tipos de superfícies que podem ser formadas nos sólidos em geral (Figura 3.1). As superfícies do tipo I (Fig. 3.1a) são aquelas que têm, na mesma camada atômica, cátions e ânions, de modo que a resultante da carga, na camada, é zero. Superfícies do tipo II (Fig. 3.1b) são formadas por camadas compostas por espécies positivas ou negativas, mas, devido ao empilhamento, não apresentam um dipolo resultante. Nas superfícies do tipo III (Fig. 3.1c), as camadas são compostas por espécies positivas ou negativas, mas, diferentemente da superfície do tipo II, devido ao empilhamento, existe um dipolo resultante. Segundo Tasker,^[4] as superfícies do tipo I e II, são estáveis sofrendo, no máximo, pequenas reconstruções. Já as superfícies do tipo III são instáveis e só existirão na natureza com reconstruções significativas. Trata-se de

ⁱ Os resultados relativos a este capítulo foram publicados no *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116, 6357-6366, de autoria de Cláudio de Oliveira, Guilherme F. de Lima, Heitor A. de Abreu e Hélio A. Duarte.

um modelo interessante, contudo é bastante simplificado, pois supervaloriza o caráter iônico dos sólidos.

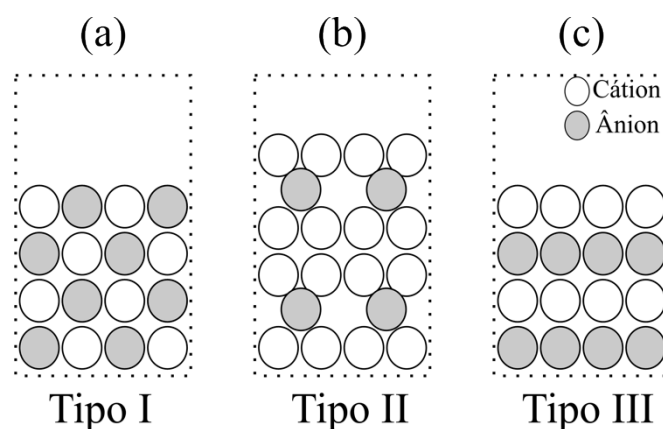


Figura 3.1: Esquema da composição das camadas atômicas das superfícies do tipo a) I, b) II e c) III, de acordo com a classificação de Tasker.^[4]

Neste trabalho, optou-se por estudar as superfícies da calcopirita dos tipos I e II que são apontadas, na literatura, como sendo as mais relevantes. Klauber,^[5] por exemplo, usou XPS para estudar a reconstrução da calcopirita clivada em atmosfera inerte e apontou a superfície (001), superfície do tipo II, como sendo a que melhor explica os resultados obtidos. A superfície (100) também foi estudada, uma vez que esta é uma das principais superfícies formadas na clivagem da pirita.^[6] As clivagens (112), (110) e (101) geram superfícies degraus do tipo I e são apontadas como superfícies predominantes em estruturas do tipo blenda análogas à calcopirita como, por exemplo, o CuInSe_2 .^[7] Harmer e colaboradores,^[8] em seus estudos de XPS na superfície clivada em condições ambientais, identificaram o crescimento de polissulfetos ao longo da superfície (111) da calcopirita. Baseado no nesse trabalho, a superfície (111), que é uma superfície do tipo II, também foi estudada.

3.2 Detalhes computacionais

Para o estudo da reconstrução e da relaxação das superfícies da calcopirita, utilizou-se a teoria do funcional de densidade (DFT), considerando o formalismo de ondas planas, implementado no código PWscf.^[9] Optou-se por utilizar o funcional de troca e correlação proposto por Perdew e Wang (PW91).^[10] Os elétrons do caroço de cada átomo foram descritos por

pseudopotenciais *ultrasoft* propostos por Vanderbilt,^[11] adotando-se as seguintes configurações de valência: Fe ($3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^0$), Cu ($3d^{10} 4s^1 4p^0$) e S ($3s^2 3p^4 3d^0$). Os estados de valência foram expandidos em ondas planas com um raio de corte de 30 Ry na energia cinética. Cálculos utilizando raio de corte maiores não levam a mudanças significativas na energia total, atestando que o raio de corte escolhido é suficiente para um tratamento adequado do sistema.

A integração na zona de Brillouin foi feita com base no esquema de Monkhorst-Pack.^[12] A malha de pontos \mathbf{k} usada na integração da zona de Brillouin depende de cada superfície e estão indicados na Tabela 3.2. Para todos os casos, malhas maiores foram testadas e as escolhidas são capazes de fornecer valores de energia total com uma diferença menor do que 10^{-4} Ry do que aquelas avaliadas usando malhas maiores. Para o cálculo do sólido, utilizou-se uma malha de pontos \mathbf{k} 5x5x5.

As superfícies foram otimizadas através do método do gradiente conjugado mantendo um critério de tolerância na força de $1,0 \times 10^{-3}$ Ry Bohr⁻¹.

3.3 Modelos utilizados

Para a construção de modelos apropriados para simulação das superfícies de interesse, utilizou-se, como ponto de partida, a estrutura cristalina do sólido. A estrutura cristalográfica da calcopirita foi elucidada, em 1973, com o trabalho de Hall e Stewart.^[13] Eles determinaram que a calcopirita (CuFeS_2) cristaliza-se no sistema tetragonal (grupo espacial $I\bar{4}2d$), com quatro fórmulas mínimas por célula unitária. Os parâmetros de rede a e c foram determinados como sendo 5,289 e 10,423 Å, respectivamente.^[13] Na calcopirita, cada átomo metálico está coordenado tetraedricamente a quatro átomos de enxofre que, por sua vez, estão coordenados, tetraedricamente, a dois átomos de ferro e dois de cobre. Segundo Hall e Stewart,^[13] o comprimento das ligações Fe-S e Cu-S são 2,257 e 2,302 Å, respectivamente. De acordo com os dados de Hall e Stewart,^[13] e, posteriormente, com os dados de Mikhlin e colaboradores,^[14] acredita-se que os átomos de Fe, Cu e S que compõem a calcopirita possuem números de oxidação igual a +3, +1 e -2, respectivamente. Por fim, é importante mencionar que, à baixa temperatura, estima-se que a calcopirita é um material antiferromagnético com uma alternância de planos de Fe com spin *up* e *down* ao longo do eixo

cristalográfico c .^[3] O momento magnético dos átomos de Fe é de $3,83\mu_B$.^[15] Na Figura 3.2 é apresentada a célula unitária da calcopirita.

A partir da estrutura experimental da célula unitária da calcopirita, obtida no banco de dados de estrutura cristalográfica MinCryst,^[16] realizou-se otimização da geometria e dos parâmetros de rede da célula unitária. Na Tabela 3.1, os parâmetros geométricos calculados para calcopirita são apresentados.

Os dados da Tabela 3.1 mostram que o nível de teoria utilizado nesta parte do trabalho é adequado para descrição geométrica da calcopirita. Há um bom acordo nos comprimentos de ligação Fe-S e Cu-S e também um bom acordo nos parâmetros de rede, com um erro de aproximadamente 1% (0,02 Å) para o parâmetro de rede a .

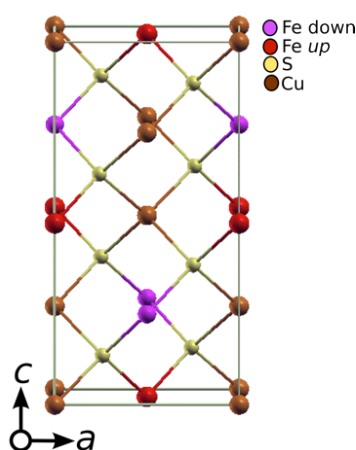


Figura 3.2: Célula unitária da calcopirita.

As supercélulas utilizadas para simular as nove superfícies exploradas neste trabalho foram geradas através de um programa desenvolvido em nosso grupo que usa as coordenadas da sólido otimizado para criar os *slabs*. Cada superfície foi simulada dentro de um modelo de *slab*.^[17] Nesse modelo, cria-se uma supercélula capaz de descrever a superfície de interesse, podendo limitar-se a uma célula unitária ou mais unidades, dependendo do interesse. O *slab* consiste em um modelo periódico, no qual cria-se um espaço vazio na direção perpendicular à superfície a fim de se limitar o sólido e criar a superfície. Na prática, o que se faz é aumentar o parâmetro de rede perpendicular à superfície, criando-se uma região de vácuo, que deve ser grande o suficiente para evitar a interação do *slab* com sua imagem. Neste trabalho, o parâmetro de rede perpendicular à superfície foi alongado em 15 Å, sendo que cálculos utilizando

valores maiores mostraram que o mesmo é suficiente. Uma limitação do modelo é que, sempre, tem-se duas superfícies simultaneamente, uma superfície superior e outra inferior. Optou-se por manter as duas últimas camadas atômicas do modelo congeladas, permitindo-se apenas a relaxação/reconstrução da superfície superior. Uma vez que os fenômenos de reconstrução e relaxação envolvem apenas poucas camadas atômicas, essa aproximação não representa nenhuma limitação ao modelo. Testes foram feitos mantendo a faixa central do *slab* congelado e relaxando, simultaneamente, a superfície superior e inferior. Os mesmos padrões de reconstrução foram observados, sendo que das distâncias de ligação diferiram em menos de 0,01 Å. Esses resultados atestam que a aproximação usada não compromete a qualidade dos dados obtidos neste trabalho.

Tabela 3.1: Parâmetros de rede^a e comprimentos de ligação^a calculados e experimentais da calcopirita e erro percentual.

Parâmetros geométricos	PWscf	Experimental ^[13]	Erro (%)
Parâmetro de rede a	5,264	5,289	0,5
Parâmetro de rede c	10,422	10,423	0,03
$d_{\text{Fe-S}}^b$	2,251	2,257	0,3
$d_{\text{Cu-S}}^b$	2,308	2,302	0,09

a) Todos os valores estão em Angstroms. b) Valores médios.

As supercélulas foram criadas clivando-se a célula unitária da calcopirita sólida nos planos de interesse, como mostrado na Figura 3.3. Na sequência, realizou-se uma rotação na estrutura, de modo que a superfície gerada fique perpendicular ao eixo c . Esse eixo normal à superfície é chamado de c' , sendo o símbolo “linha” um indicativo de que se trata de um parâmetro de rede da supercélula e não da célula unitária do sólido. A estrutura é propagada adequadamente, de modo a permitir a escolha de uma “célula unitária” capaz de representar a superfície de interesse. A orientação dos eixos cristalográficos a' e b' foi determinada para se garantir a ortogonalidade entre eles e também com o eixo c' . Para as superfícies (001) e (100) optou-se por criar supercélulas maiores, com dimensões (2x2) e (2x1), respectivamente. Isso significa que, para a superfície (001), por exemplo, utilizou-se uma supercélula com duas células unitárias ao longo da direção a e duas ao longo de b . Para a superfície (100), foram usadas duas células unitárias na direção b e uma na direção c . Essa opção

deu-se pelo fato de que a “célula unitária” é muito pequena e não permite explorar diferentes formas de reconstrução. Na Tabela 3.2 são apresentadas as especificidades de cada supercélula e também a malha de pontos \mathbf{k} usada para simulá-las. As estruturas das supercélulas serão apresentadas na seção de resultados.

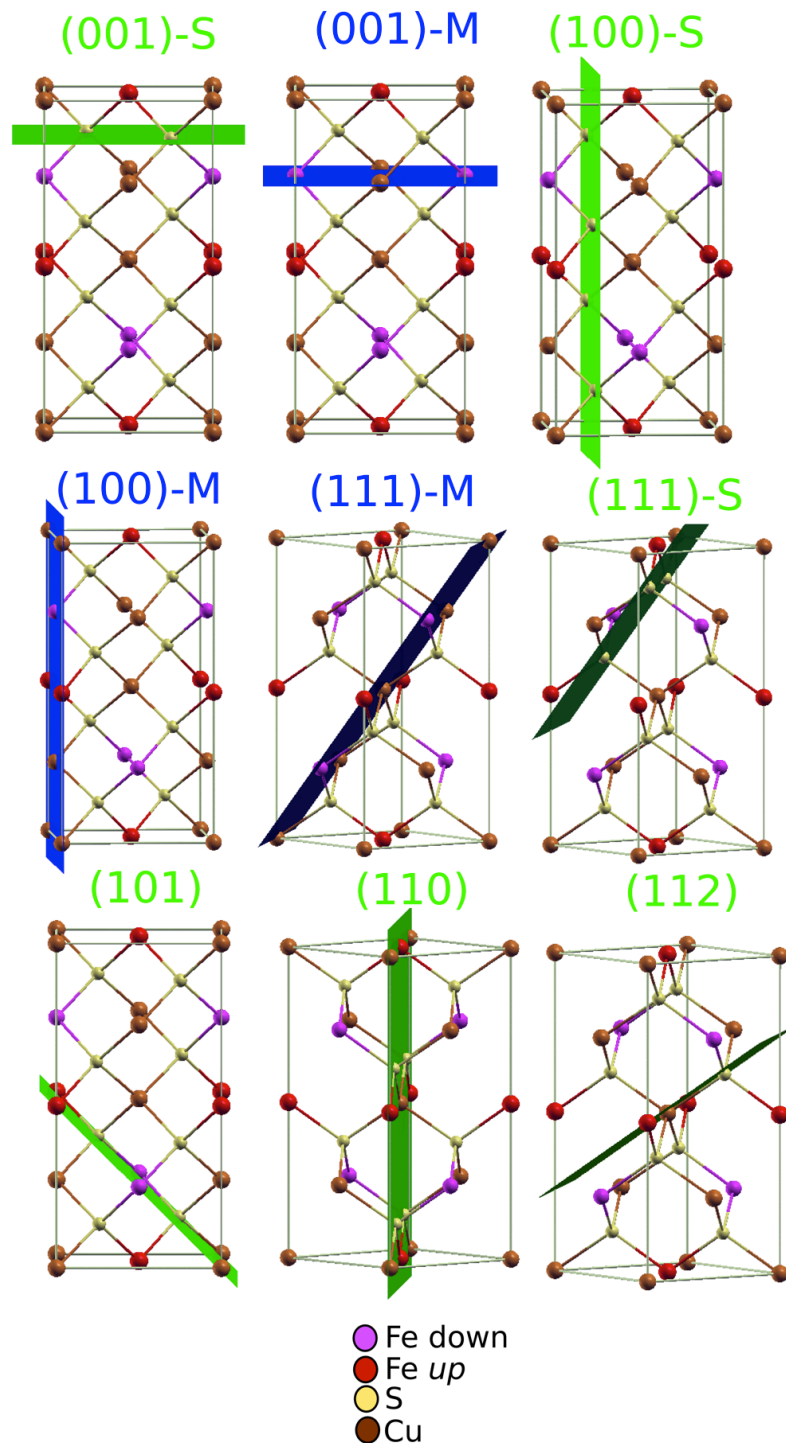


Figura 3.3: Planos de clivagem da calcopirita sólida que dão origem às superfícies (001)-S, (001)-M, (100)-S, (100)-M, (111)-M, (111)-S, (101), (110) e (112).

Tabela 3.2: Malha de pontos \mathbf{k} , número de unidades de CuFeS_2 , número de camadas atômicas, modelo de supercélula e parâmetros de rede^a da supercélula usada para se estudar as diversas superfícies.

Superfície	Malha de pontos \mathbf{k}	Número de unidades de CuFeS_2	Número de camadas atômicas	Modelo de supercélula ^b (Notação de Wood) ^[1]	Parâmetros de rede da supercélula	
					a'	b'
(001)	2x2x1	16	8	(2x2)	10,526	10,418
(100)	2x2x1	16	8	(2x1)	10,526	10,418
(101)	2x4x1	16	8	$(2\sqrt{2} \times 1) - R45^\circ$	14,810	5,263
(110)	3x2x1	16	8	$(\sqrt{2} \times 2) - R90^\circ$	7,443	10,418
(111)	3x3x1	12	12	$(\sqrt{2} \times \sqrt{1,5}) - R135^\circ$	7,443	6,402
(112)	1x3x1	36	16	$(\sqrt{2} \times 2\sqrt{3}) - R145^\circ$	7,443	18,169

a) Os valores estão em Angstroms. b) Explicando a notação: $(m \times n) - R\theta^\circ$ indica que o a' tem a dimensão de m vezes o parâmetro a , b' tem n vezes o tamanho do parâmetro b . θ corresponde ao ângulo entre c' e c .

3.4 Resultados

Foram investigadas superfícies originadas de seis clivagens da calcopirita. Para as superfícies (001), (100) e (111) existem duas possíveis terminações, a terminação em enxofre e a terminação em metais, como mostrado na Figura 3.3. Sendo assim, analisou-se a reconstrução de nove superfícies da calcopirita.

3.4.a Superfície (001)

A superfície (001) da calcopirita possui duas possíveis terminações. A terminação em enxofre, (001)-S, e a terminação em metais, (001)-M, ambas mostradas na Figura 3.3. As duas superfícies foram exploradas neste trabalho.

As Figuras 3.4a e 3.4b apresentam a supercélula usada para estudar a superfície (001)-S gerada a partir do sólido. A superfície (001)-S possui uma primeira camada atômica composta por átomos de enxofre e uma segunda camada composta por átomos de cobre e átomos de ferro, com spin *up* ou *down*, conforme indicado na Figura 3.4b.

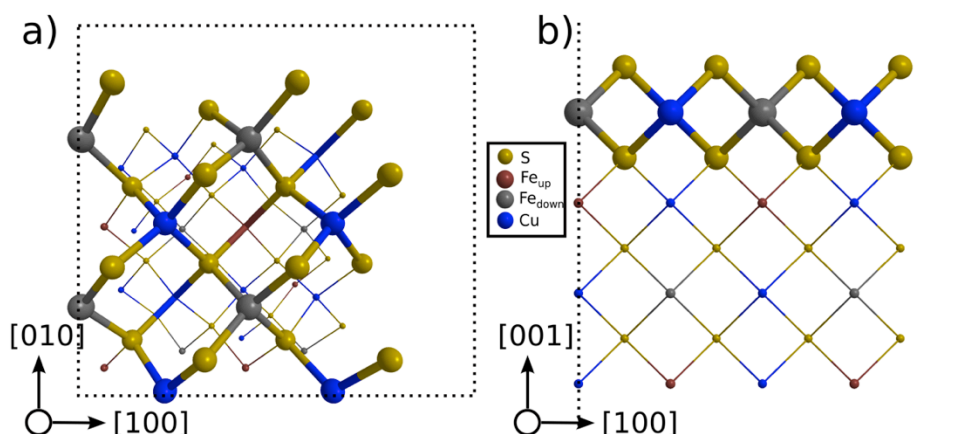


Figura 3.4: a) Vista superior e b) vista lateral da supercélula usada para representar a superfície (001)-S não reconstruída. As linhas pontilhadas indicam a supercélula.

Após o processo de otimização, a superfície (001)-S se reconstrói formando quatro ligações S-S, em uma reconstrução (1x1), com um comprimento de ligação de 2,15 Å, como apresentado nas Figuras 3.5a e 3.5b. Nessa reconstrução, cada grupo S-S está coordenado a dois átomos de Fe e dois átomos de Cu, com um comprimento de ligação de 2,32 Å, para ambos os átomos, como mostrado na Tabela 3.2. Reconstrução semelhante foi obtida por de Oliveira e Duarte^[18] em seu estudo DFT da reconstrução da superfície (001)-S. Naquele trabalho, foi observado que essa superfície se reconstrói formando ligações S-S com o comprimento de ligação de 2,16 Å e que o S-S está ligado aos átomos de Fe e Cu com comprimento de ligação de 2,32 e 2,33 Å, respectivamente, como indicado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Comprimento de ligação^a entre os átomos da primeira e segunda camadas atômicas nas diferentes reconstruções da superfície (001)-S da calcopirita.

Ligação	(1x1)		(2x2)	Sólido ^[18]
	Este trabalho	de Oliveira e Duarte ^[18]		
S-S	2,15	2,16	2,12	-
S ^b -Cu	2,32	2,33	2,30	2,29
S ^b -Fe	2,32	2,32	2,30	2,24

a) Os valores estão em Angstroms. b) Átomo de enxofre que forma a ligação S-S na primeira camada atômica

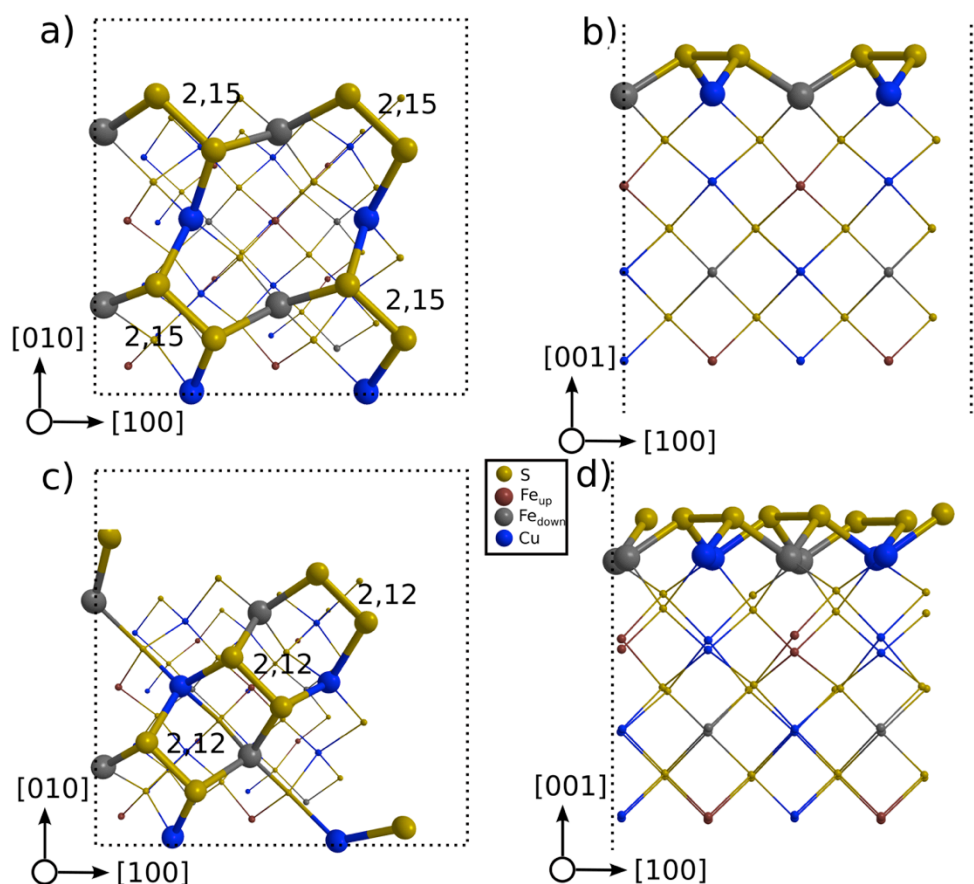


Figura 3.5: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-S em uma reconstrução (1x1). c) Vista superior e d) visão lateral da superfície (001)-S em uma reconstrução (2x2). As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

Uma limitação do trabalho de Oliveira e Duarte^[18] foi o modelo baseado em uma célula (1x1) para investigar a reconstrução. Neste trabalho, utilizou-se uma supercélula (2x2), com quatro células unitárias, o que permite o estudo de reconstruções mais complexas como, por exemplo, a reconstrução (2x2).

Nas Figuras 3.5c e 3.5d, são apresentadas a superfície (001)-S em uma reconstrução (2x2). De forma semelhante à reconstrução (1x1), observou-se a formação de quatro ligações S-S (uma das ligações ocorre entre duas supercélulas) com o comprimento de ligação de 2,12 Å, ligeiramente menor do que na reconstrução (1x1). Novamente, cada um dos grupos S-S está coordenado a dois átomos de ferro e a dois átomos de cobre, com o mesmo comprimento de ligação de 2,30 Å.

Do ponto de vista energético, a reconstrução (2x2) é mais estável do que a reconstrução (1x1) por apenas $1,6 \times 10^{-3}$ eV/átomo, o que equivale a 2,3 kcal mol⁻¹.

¹ de CuFeS₂. Com essa pequena diferença de energia, na eventualidade da formação da superfície (001)-S, ambas as reconstruções deverão ocorrer.

Como discutido no início desta seção, a superfície (001)-S apresenta, na segunda camada atômica, átomos de ferro com o spin *up* ou *down*. O modelo que gerou os resultados discutidos anteriormente possui átomos de ferro com spin *down* na segunda camada atômica. Também foram realizados cálculos usando modelos com átomos de ferro com spin *up* na segunda camada, no entanto nenhuma mudança significativa foi observada tanto na parte geométrica quanto na estrutura eletrônica.

A superfície (001)-M, não reconstruída, apresenta uma primeira camada formada por átomos de ferro e de cobre enquanto que a segunda é composta por átomos de enxofre, como mostrado nas Figuras 3.6a e 3.6b. Após a otimização, observa-se que a superfície sofreu reconstrução não conservativa,^[1] ou seja, há uma condensação de camadas atômicas, modificando significativamente a ordenação dos átomos. Átomos metálicos, que formavam a primeira camada atômica, na superfície não reconstruída, movem-se em direção à segunda camada atômica. Ao mesmo tempo, átomos metálicos, que estavam na terceira camada atômica, na superfície não reconstruída, deslocam-se em direção à segunda camada atômica. Os átomos metálicos que, na superfície não reconstruída, ocupavam a primeira e terceira camada atômica passam a ocupar um mesmo plano, formando uma superfície semelhante a uma “liga bidimensional”, conforme mostrado nas Figuras 3.6c e 3.6d. Esse plano seria formado de unidades retangulares, praticamente quadradas, nas quais se verifica a ligação metal-metal, sendo que o comprimento dessa ligação varia de 2,61 a 2,64 Å, conforme mostrado na Figura 3.6c.

Os átomos de enxofre que ocupavam a segunda camada atômica movem-se na direção *c'*, ocupando posições alternadas acima dos retângulos formados pelos metais. Os retângulos que não tiverem o átomo de enxofre em uma posição acima do seu plano o terá em uma posição abaixo do mesmo (Figura 3.6c). As distâncias de ligação entre os átomos de enxofre e os metais que formam os retângulos aos quais eles estão próximos foram avaliadas como sendo 2,24 Å, para a ligação Fe-S e 2,27-2,32 Å, para a ligação Cu-S.

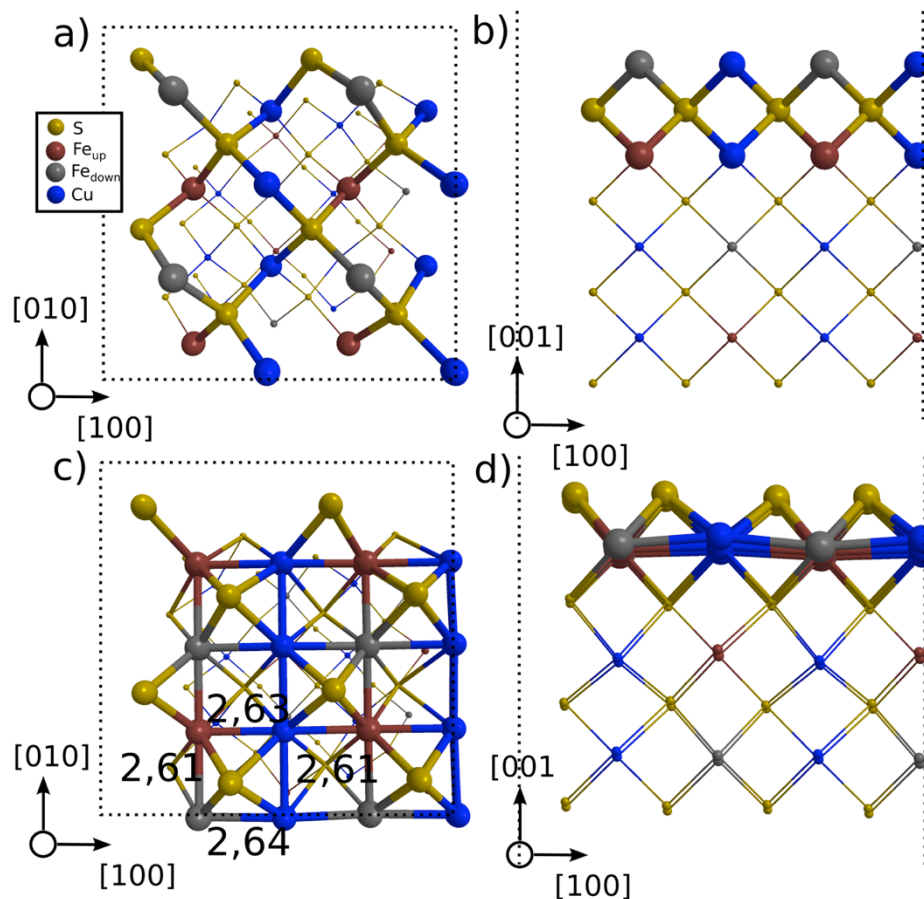


Figura 3.6: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-M não reconstruída. c) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-M reconstruída. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

3.4.b Superfície (100)

Assim como na superfície (001), existem duas possíveis terminações na superfície (100) da calcopirita. A terminação em enxofre, (100)-S, e a terminação em metais, (100)-M, como mostrado na Figura 3.3.

A superfície (100)-S tem uma primeira camada composta por átomos de enxofre e uma segunda camada composta por átomos de cobre e de ferro com spin *up* e *down*, como mostrado nas Figuras 3.7a e 3.7b. Essa composição de átomos de ferro na segunda camada atômica é outra importante diferença em relação à superfície (001), uma vez que, na última, a segunda camada atômica era composta apenas por átomos de ferro *up* ou *down*. A composição diferente na segunda camada atômica, aliada a uma diferente disposição relativa dos átomos de cobre e ferro permitem à superfície (100)-S diversas reconstruções, o que não era possível na superfície (001)-S.

Sete reconstruções para a superfície (100)-S foram avaliadas, sendo que todas envolvem a formação de ao menos uma ligação S-S. Nas Figuras 3.7c e 3.7d, a reconstrução mais estável da superfície (100)-S é apresentada. Como pode ser observado na Figura 3.7c, existem três ligações S-S com o comprimento de ligação variando entre 2,11 e 2,13 Å, formados dentro da supercélula. Os outros dois átomos de enxofre da primeira camada atômica (indicados por setas na Fig. 3.7c) que não estão se ligando a outro átomo enxofre dentro da supercélula estão, na verdade, se ligando a átomo de enxofre de outras supercélulas. O comprimento da ligação S-S depende diretamente dos átomos aos quais os dímeros de enxofre estão ligados.

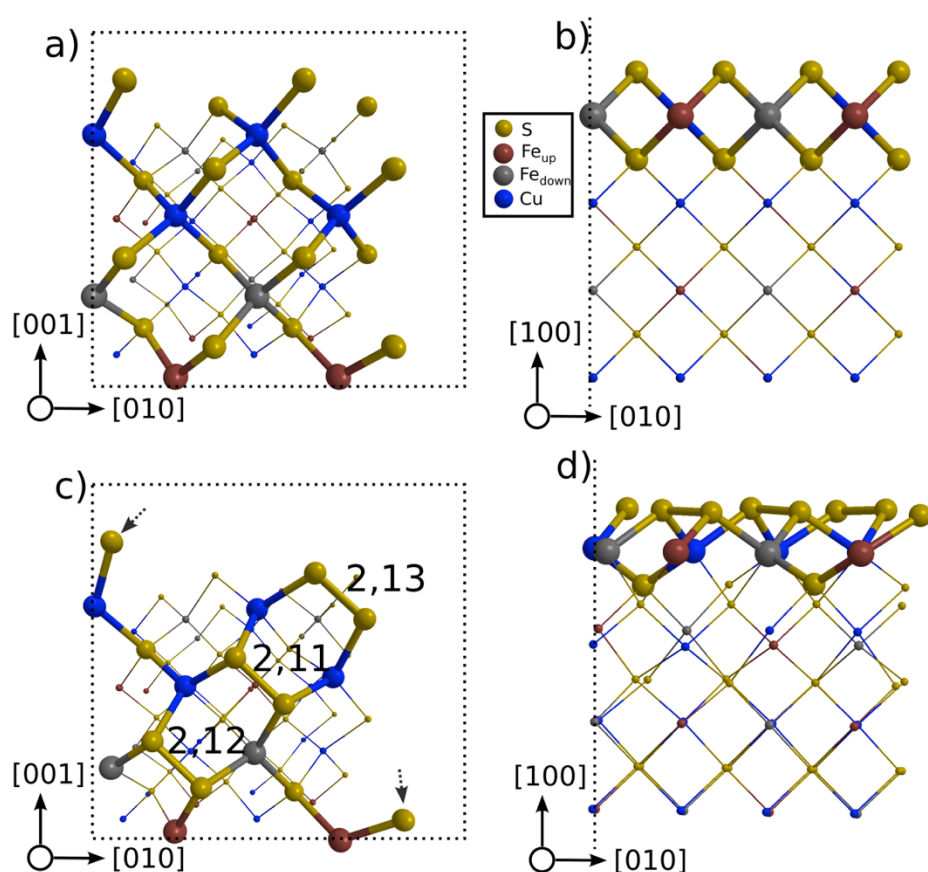


Figura 3.7: a) Vista superior e b) visão lateral da supercélula usada para estudar a superfície (100)-S. c) Vista superior e d) visão lateral da reconstrução mais estável da superfície (100)-S. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As setas indicam átomos de enxofre que fazem ligações enxofres de outra supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

Na Figura 3.8 outras seis reconstruções menos estáveis da superfície (100)-S são apresentadas. Como pode ser observado da Figura 3.8, há ligações S-S em todas as reconstruções, sendo que, em algumas, essa ligação envolve mais de uma supercélula. O comprimento da ligação S-S é bastante variável nessas diferentes reconstruções, estando na faixa de 2,09 até 2,20 Å. As ligações mais curtas são aquelas nas quais os S-S estão ligados a três átomos de cobre e um de ferro, enquanto que as mais longas correspondem aos dímeros ligados a três átomos de ferro e um de cobre.

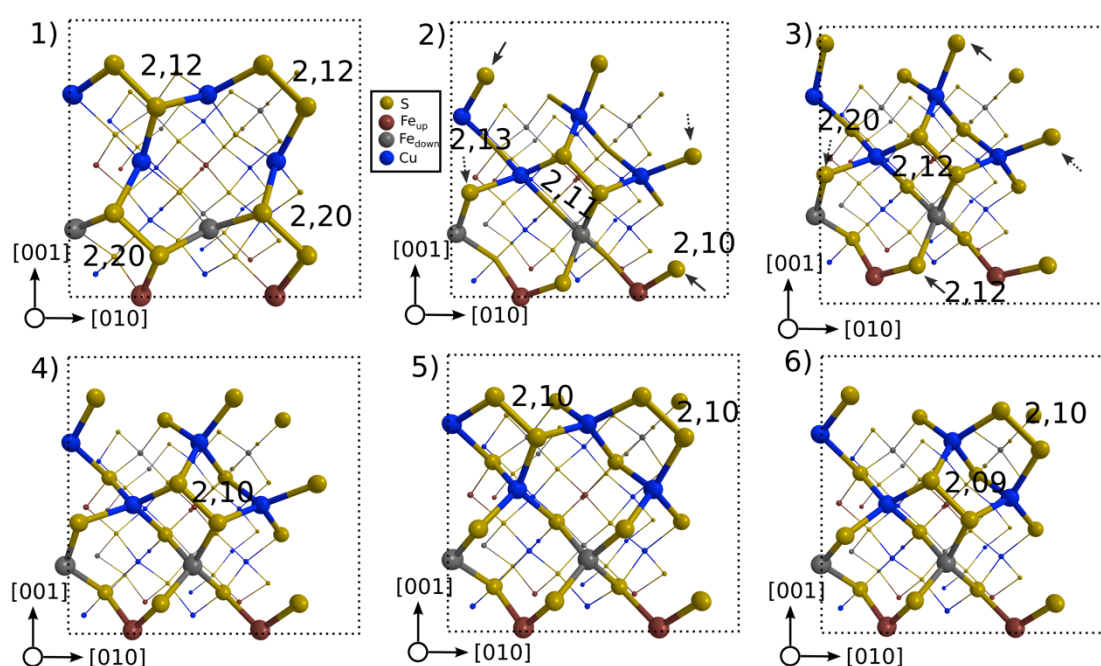


Figura 3.8: Vista superior de seis diferentes reconstruções possíveis para a superfície (100)-S além da mais estável indicada na Figura 3.7. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As setas indicam átomos de enxofre que fazem ligações com átomos de enxofre de outra supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

A energia relativa entre a reconstrução mais estável e as demais reconstruções está em uma faixa que vai de $3,1 \times 10^{-3}$ até $7,8 \times 10^{-3}$ eV/átomo, o que equivale a 4,6 a 11,5 kcal mol⁻¹ de CuFeS₂. Esta ordem de estabilidade não está ligada apenas ao número de ligações S-S formadas na reconstrução, mas também ao ambiente químico ao qual esse grupo está ligado. A reconstrução mais estável, apresentada nas Figuras 3.7c e 3.7d, por exemplo, tem todos os átomos de enxofre da primeira camada atômica formando ligações S-S, sendo que, na maioria, o S-S está ligado a três átomos de cobre e a apenas um átomo de

ferro. As reconstruções 2 e 3 (Fig. 3.8) são a segunda e terceira reconstruções de menor energia, respectivamente. Essas reconstruções apresentam três e dois dissulfetos, respectivamente, sendo que eles estão preferencialmente ligados a mais átomos de cobre do que átomos de ferro. A reconstrução menos estável foi a 1 (Fig. 3.8), sendo que essa reconstrução possui quatro ligações S-S dentro da supercélula, mas duas ligações são bastante estiradas, com comprimento de ligação de 2,20 Å e estão ligados à três átomos de ferro e um átomo de cobre.

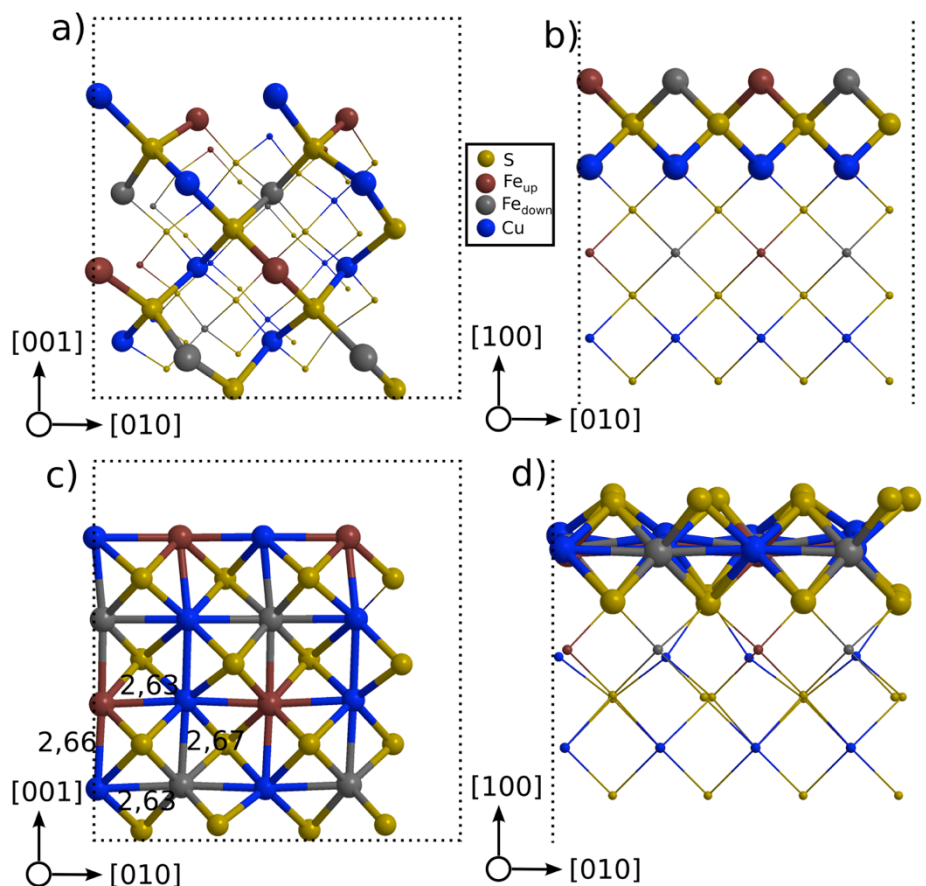


Figura 3.9: a) Visão de topo e b) visão lateral da superfície (100)-M não reconstruída. c) Vista superior e d) visão lateral da superfície (100)-M reconstruída. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

A superfície (100)-M não reconstruída, a exemplo da superfície (001)-M, apresenta uma primeira camada atômica formada por átomos metálicos e uma segunda camada atômica composta por enxofre, como apresentado nas Figuras 3.9a e 3.9b. Essa superfície, de forma semelhante à (001)-M, reconstrói-se formando uma estrutura do tipo “liga bidimensional” com um plano formado por várias ligações metal-metal, como mostrados nas Figuras 3.9c e 3.9d. Os átomos

de enxofre que ocupavam a segunda camada atômica na superfície não reconstruída passam a ocupar, de forma alternada, uma posição acima do plano formado pelos metais.

O comprimento de ligação metal-metal é da ordem de 2,63 – 2,67 Å, como indicado na Figura 3.9c. O comprimento da ligação metal-enxofre, por sua vez, é da ordem de 2,23 – 2,30 Å. A superfície (001)-M tem, como mostrado na Figura 3.6c, fileiras atômicas ao longo da direção [010] composta apenas por átomos de Cu ou de Fe. Na superfície (100)-M, isso não ocorre. As fileiras atômicas são mistas, apresentam tanto átomos de Cu quanto átomos de Fe. Isso provoca uma pequena diferença no comprimento das ligações metal-metal, resultando em uma pequena distorção do plano metálico, mostrada na Figura 3.9c.

3.4.c Superfície (111)

A superfície (111), assim como as superfícies (001) e (100), apresenta duas possíveis terminações, a terminação em enxofre, (111)-S e a terminação em metal, (111)-M, como mostrado na Figura 3.3.

Na superfície terminada em enxofre, a primeira camada atômica é composta por átomos de enxofre enquanto que a segunda é composta por átomos metálicos (Figs. 3.10a e 3.10b). A superfície (111)-S reconstrói-se formando ligações S-S, como indicado nas Figuras 3.10c (replicada para uma melhor visualização) e 3.10d. Uma diferença notável entre a reconstrução das demais superfícies terminadas em enxofre e a (111)-S é que nesta última o dímero encontra-se ligado a apenas dois átomos metálicos, um cobre e um ferro (Figura 3.10c), enquanto que nas outras reconstruções ele sempre aparece ligado a quatro átomos metálicos. O ambiente químico no qual o dímero está envolvido é, provavelmente, o responsável pelo fato do seu comprimento de ligação ser cerca de 0,1 Å menor na superfície (111)-S do que nas superfícies (001)-S e (100)-S. A ligação do enxofre superficial com o átomo de cobre foi avaliada como sendo 2,34 Å enquanto que ligação com o ferro é 2,31 Å.

A superfície (111)-M apresenta uma primeira camada atômica formada por átomos metálicos, Fe e Cu, e uma segunda camada atômica formada por átomos de enxofre (Figuras 3.11a e 3.11b). Após a reconstrução, observa-se, de forma semelhante às superfícies (001)-M e (100)-M, a formação de ligações

metal-metal, como mostrado nas Figuras 3.11c (replicada para maior clareza) e 3.11d. Uma diferença notável entre as reconstruções nas superfícies (001)-M e (100)-M da (111)-M é que, nas duas primeiras, forma-se um plano “infinito”, com retângulos como unidade básica. Na segunda, formam-se unidades básicas, semelhantes a losangos, mas esses losangos não formam um plano “infinito”, ou seja, permanecem como agregados metálicos.

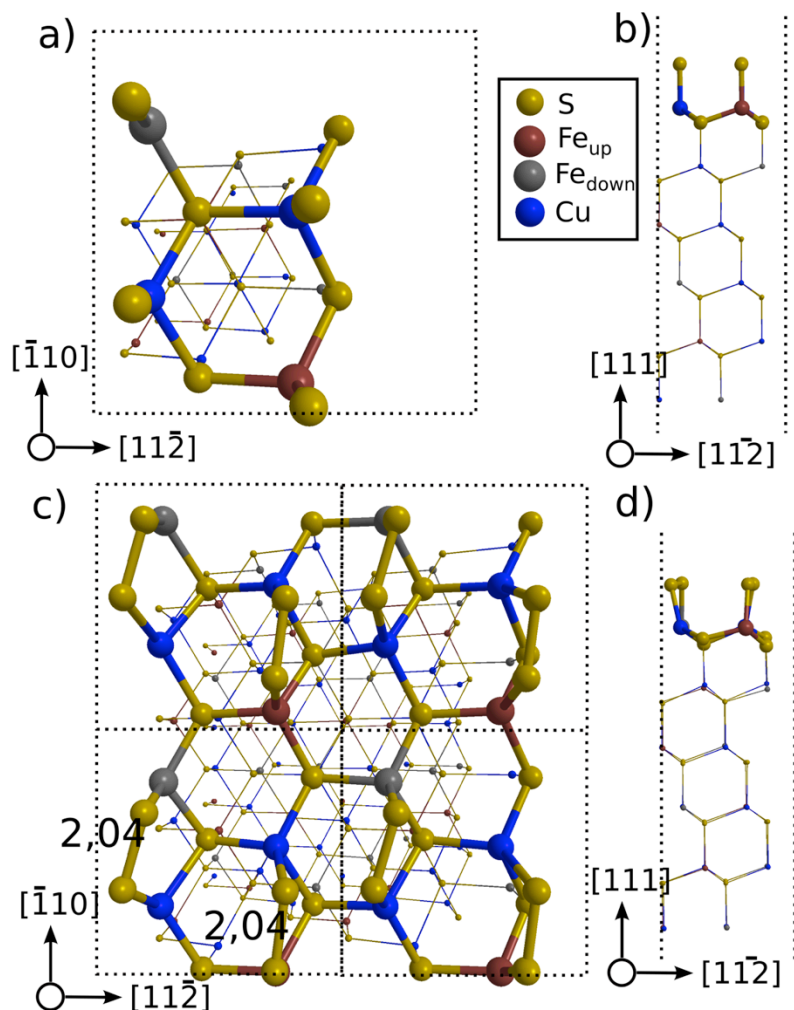


Figura 3.10: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (111)-S não reconstruída. c) Vista superior da superfície (111)-S reconstruída e replicada. d) visão lateral da superfície (111)-S reconstruída. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

O comprimento de ligação Fe-Cu é da ordem de 2,4 Å e a ligação entre os átomos de ferro que estão na diagonal do losango é da ordem de 2,47 Å. Os ângulos foram estimados como sendo 61° e 58°, para Fe-Cu-Fe e 116° e 120°

para o ângulo Cu-Fe-Cu. As diferenças observadas tanto para os comprimentos de ligação (Figura 3.11c) quanto para os ângulos, que destoam ligeiramente do esperado para um losango, devem-se, principalmente, ao fato de que existe uma diferença pequena no plano dos átomos metálicos. As pequenas diferenças observadas devem ser decorrentes, principalmente, do critério de otimização usado no cálculo.

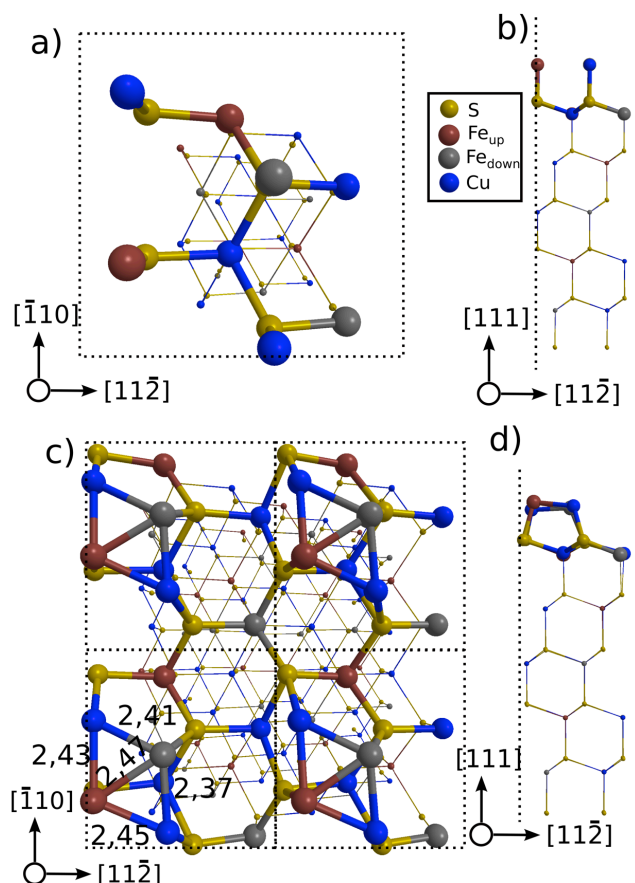


Figura 3.11: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (111)-M não reconstruída. c) Vista superior da superfície (111)-M, reconstruída e replicada. d) visão lateral da superfície (111)-M reconstruída. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

3.4.d Superfície (112)

Diferentemente das outras superfícies estudadas até o momento, a superfície (112) é uma superfície degrau. Isso significa que os átomos que formam essa superfície não estão no mesmo plano atômico. As Figuras 3.12a e 3.12b mostram a supercélula usada para simular a superfície (112). É possível verificar que a superfície é formada por três patamares atômicos, ou seja, os

átomos que formam a superfície estão em três níveis distintos, como pode ser visualizado na Figura 3.12b.

A superfície (112) reconstrói-se formando dois dímeros de enxofre, sendo que um dos dímeros é formado dentro da supercélula, enquanto que o outro dímero é formado entre dois átomos de enxofre de duas supercélulas distintas (Figuras 3.12c e 3.12e). O comprimento de ligação S-S foi calculado como sendo 2,26 Å, sendo ligeiramente maior do que o observado nas superfícies (001)-S, (100)-S e (111)-S. Na superfície (112), o dímero de enxofre está ligado a dois átomos de ferro e a dois átomos de cobre.

Além da reconstrução com a formação dos dímeros de enxofre, observa-se, para a superfície (112), uma significativa relaxação. A superfície não reconstruída, mostrada na Figura 3.12b, possui, em cada patamar atômico, átomos metálicos no mesmo nível de átomos de enxofre. A Figura 3.12d mostra que, após o processo de otimização, os átomos metálicos passam a ocupar um plano atômico intermediário ao primeiro e segundo nível atômico. Do ponto de vista da relaxação da superfície, não se observa um padrão nos valores obtidos dos comprimentos de ligação. A ligação Fe-S, na superfície reconstruída varia de 2,19 a 2,25 Å, conforme pode ser verificado na Figura 3.12c. As ligações Cu-S são também bastante variadas estando compreendidas na faixa de 2,20 a 2,33 Å.

3.4.e Superfície (101)

A superfície (101) da calcopirita é uma superfície do tipo I, segundo a definição de Tasker,^[4] com átomos de enxofre e átomos metálicos na mesma camada atômica. Assim, a carga resultante em cada camada atômica é zero. Outro ponto interessante é que essa superfície é uma superfície degrau estando os átomos em dois níveis distintos. A Figura 3.3 mostra o plano de clivagem na calcopirita sólida, que dá origem à superfície (101).

A superfície (101), não reconstruída, possui uma cadeia de ligações enxofre-metal-enxofre $[(S-M-S)_n]$ ao longo da direção $[10\bar{1}]$ formando um primeiro patamar atômico, como mostrado nas Figuras 3.13a e 3.13b. O segundo patamar, por sua vez, é formado através da ligação de átomos de enxofre, na segunda camada atômica, com átomos metálicos de uma célula vizinha. Essas ligações ocorrem ao longo da direção $[010]$ (Figura 3.13b).

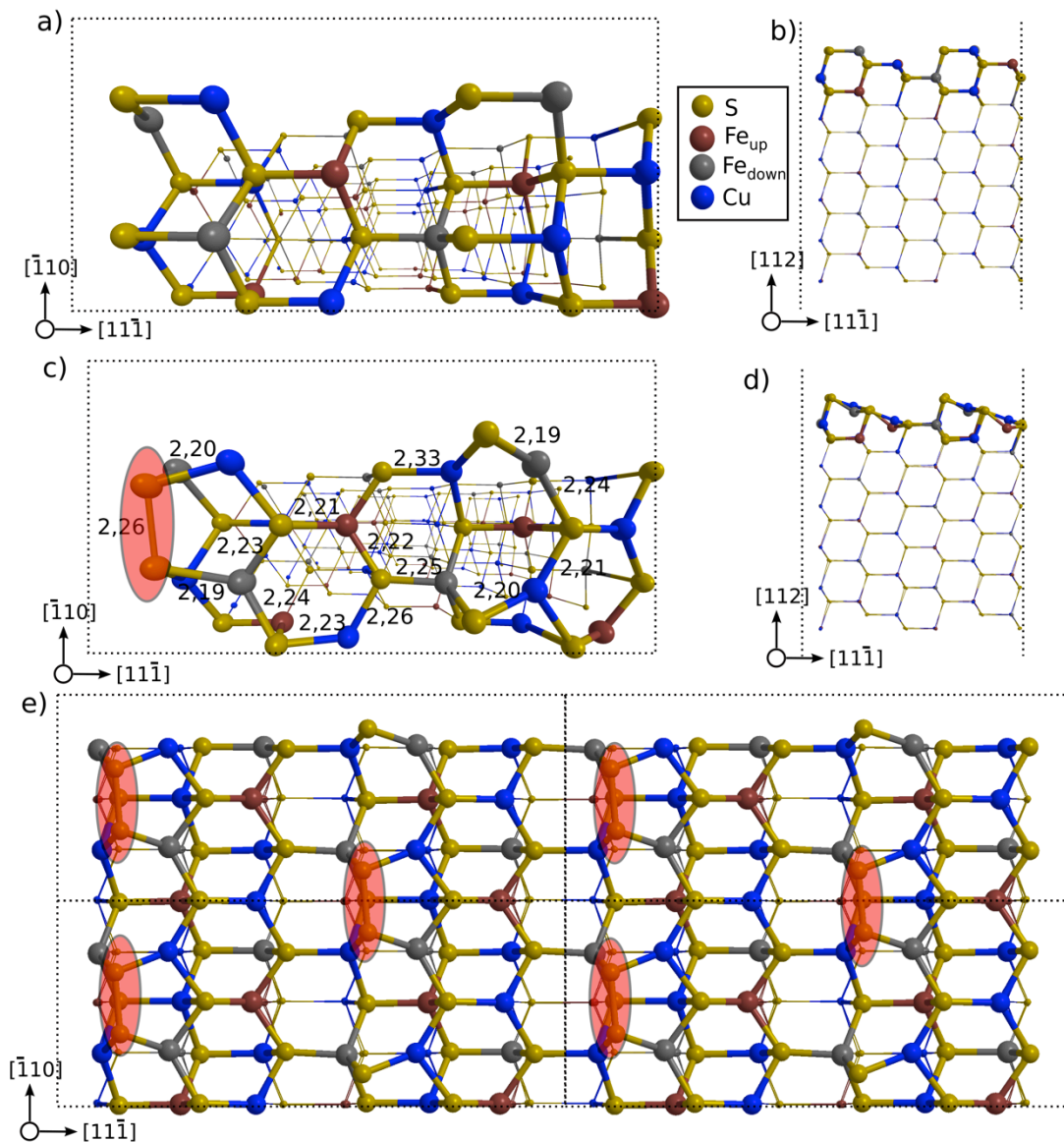


Figura 3.12: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (112) não reconstruída. c) vista superior da superfície e d) visão lateral da superfície (112) reconstruída. e) vista superior da superfície (112) reconstruída e replicada. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

A superfície (101) não se reconstrói por formação de novas ligações químicas, como nas superfícies (001), (100), (111) e (112). Observa-se apenas uma ligeira relaxação da superfície com diminuição do comprimento das ligações Fe-S e Cu-S. Observa-se também a mudança no plano dos metais que formam, na superfície não relaxada, o primeiro patamar (Figuras 3.13c, 3.13d e 3.13e). O comprimento da ligação Fe-S diminui de 2,25 Å da superfície não relaxada para 2,19 Å na superfície relaxada, enquanto que a ligação Cu-S diminui de 2,30 para 2,22 Å, como mostrado na Figura 3.13c. Em uma comparação entre as Figuras

3.13b e 3.13d observa-se que os átomos metálicos que previamente ocupavam o mesmo plano dos átomos de enxofre no primeiro patamar passam a ocupar um plano intermediário entre a primeira e a segunda camada atômica.

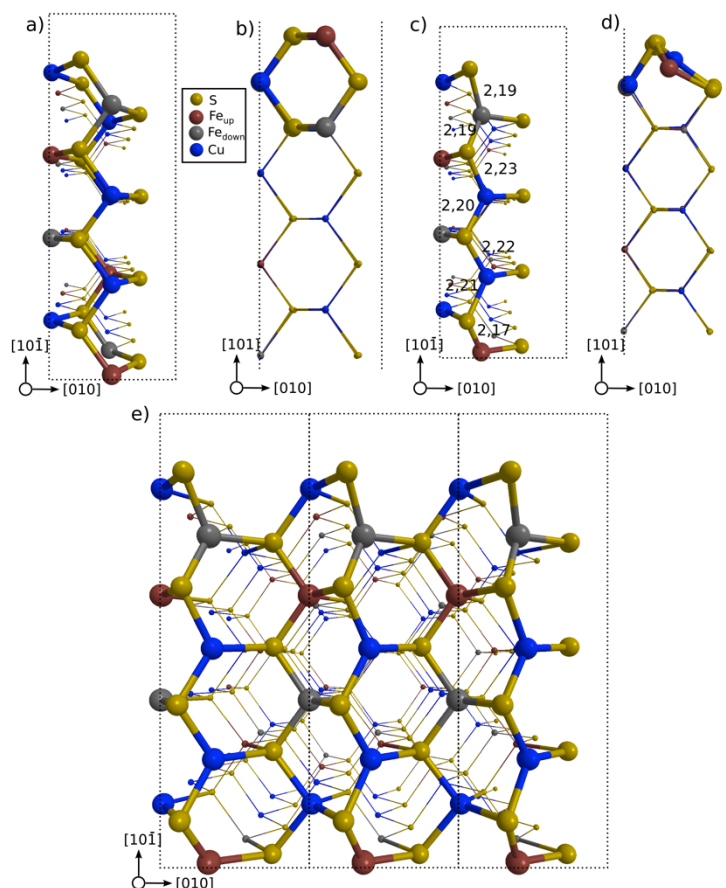


Figura 3.13: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (101) não reconstruída. c) vista superior e d) visão lateral da superfície (101) replicada. e) Vista superior da superfície (101) relaxada e relaxada. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

3.4.f Superfície (110)

A superfície (110) também é uma superfície degrau, formada por dois patamares distintos, como mostrado nas Figuras 3.14a e 3.14b. Cada patamar apresenta uma cadeia formada por ligações metal-enxofre-metal ($[M-S-M]_n$) ao longo da direção $[\bar{1}10]$. A exemplo da superfície (101), não há um processo de reconstrução envolvendo a formação de novas ligações químicas. Observa-se apenas a relaxação da estrutura com o encurtamento das ligações Fe-S e Cu-S, como mostrado na Figura 3.14c, e o movimento dos átomos metálicos para um

plano entre o primeiro e o segundo patamares da superfície, como pode ser verificado, por comparação, nas Figuras 3.14b e 3.14d.

O comprimento das ligações é bastante variável nessa superfície (Figura 3.14c) mas observa-se, em geral, uma diminuição do comprimento de ligação. A ligação Fe-S, que na superfície não relaxada, é da ordem de 2,25 Å, após a relaxação fica em 2,18 - 2,23 Å. A ligação Cu-S, por sua vez, que tem comprimento na ordem de 2,30 Å, na superfície não relaxada, após a relaxação esse valor varia de 2,20 a 2,28 Å.

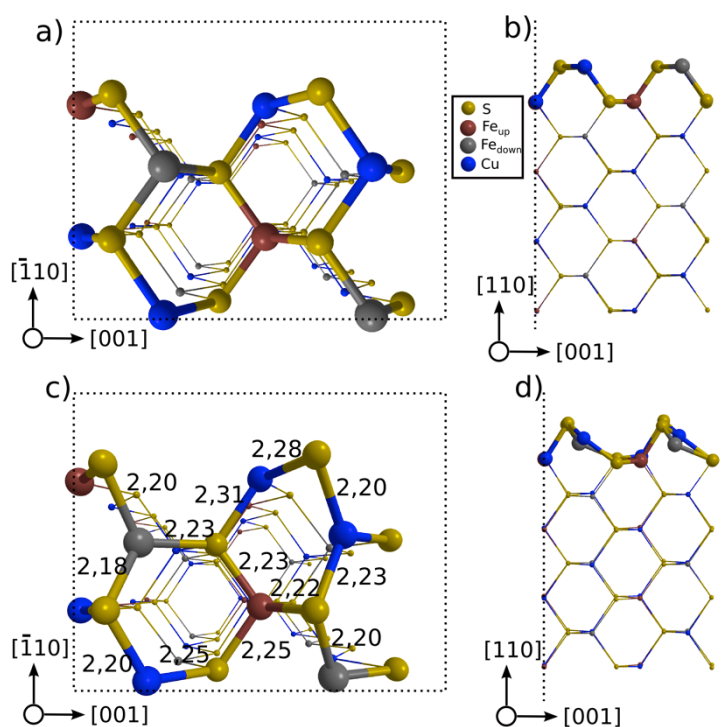


Figura 3.14: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (110) não reconstruída. c) vista superior e d) visão lateral da superfície (110) reconstruída. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

3.5 Discussão

A Tabela 3.4 sumariza as principais características estruturais observadas nas superfícies estudadas neste capítulo.

Tabela 3.4. Principais propriedades estruturais^a das superfícies reconstruídas da calcopirita.

Superfície	Propriedades estruturais na superfície reconstruída (em Angstroms)			Mecanismo de reconstrução/relaxação
	S-S	M-M	M-S	
(001)-S	2,12	-	Cu-S: 2,30 Fe-S: 2,30	Formação de dímero de enxofre.
(001)-M	-	Cu-Cu: 2,61 Fe-Cu: 2,63 Fe-Fe: 2,61	Cu-S: 2,27-2,32 Fe-S: 2,24	Reconstrução com a formação da liga bidimensional.
(100)-S	2,12	-	Cu-S: 2,33 Fe-S: 2,30	Formação do dímero de enxofre.
(100)-M	-	Cu-Cu: 2,67 Fe-Cu: 2,66 Fe-Fe: 2,67	Cu-S: 2,32 Fe-S: 2,23	Reconstrução com a formação da liga bidimensional.
(111)-S	2,04		Cu-S: 2,34 Fe-S: 2,31	Formação do dímero
(111)-M	-	Cu-Cu: - Fe-Cu: 2,45 Fe-Fe: 2,47	Cu-S: 2,20-2,21 Fe-S: 2,15-2,19	Formação de agregados metálicos.
(112)	2,26	-	Cu-S: 2,20-2,33 Fe-S: 2,19-2,25	Formação do dímero de enxofre e relaxação dos metais.
(101)	-		Cu-S: 2,22 Fe-S: 2,19	Simple relaxação, átomos de S migram para superfície.
(110)	-		Cu-S: 2,20-2,28 Fe-S: 2,18-2,23	Simple relaxação, átomos de S migram para superfície.

a) Os valores estão em Angstroms.

A Tabela 3.4 mostra que nas nove superfícies estudadas neste capítulo, três mecanismos de reconstrução/relaxação foram observados. As superfícies (001)-S, (100)-S, (111)-S e (112) se reconstróem através da formação de ligações enxofre-enxofre. As superfícies (001)-M, (100)-M e (111)-M se reconstróem através da formação de ligações químicas metal-metal. As superfícies (101) e (110), por sua vez, não se reconstróem com a formação de novas ligações químicas, mas sofrem apenas relaxação. Cada um dos mecanismos de reconstrução/relaxação será discutido em detalhes na sequência.

Todas as superfícies estudadas neste trabalho que tinham uma primeira camada formada por átomos de enxofre se reconstruíram formando ligações S-S. Essa reconstrução pode ser explicada com base na presença de átomos de enxofre insaturados nas superfícies. No sólido, cada átomo de enxofre está ligado tetraedricamente a quatro átomos metálicos, sendo dois átomos de ferro e dois átomos de cobre.^[13] Quando a calcopirita é clivada expondo as superfícies (001)-S, (100)-S, (111)-S e (112), os átomos de enxofre ficam insaturados, fazendo menos do que as quatro ligações químicas no sólido. Desta forma, os orbitais do enxofre que estavam envolvidos na ligação enxofre-metal não estão participando de nenhuma ligação (*dangling bond*). Os átomos de enxofre, então, se reorganizam formando ligações S-S.

A fim de confirmar a formação da ligação enxofre-enxofre, funções de localização de elétrons (FLE)^[19-22] foram avaliadas no plano que contém os dímeros de enxofre. A FLE, que foram introduzidas inicialmente por Becke e Edgecombe,^[19] correspondem à medida da probabilidade condicional de se encontrar um elétron na vizinhança de um outro elétron com o mesmo spin. Matematicamente, as FLE são definidas através da eq. (3.1).

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [D(\mathbf{r})/D_h(\mathbf{r})]} \quad (3.1)$$

sendo que na eq. (3.1), o termo $D(\mathbf{r})$ é a densidade de energia cinética, definido pela eq. (3.2)

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \nabla_r \nabla_{r'} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{r=r'} - \frac{1|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{8\rho(\mathbf{r})} \quad (3.2)$$

na qual, $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ corresponde à matriz de densidade. O termo $D_h(\mathbf{r})$, na eq. (3.1), corresponde à densidade de energia cinética de um gás de elétrons homogêneo que é dado pela eq. (3.3).

$$D_h(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (3.3)$$

As FLEs mostram o caráter covalente ou metálico de uma determinada ligação química. A região onde a FLE é próxima de 1 é a região na qual existe um grande compartilhamento de elétrons, ou seja, é a região na qual a ligação possui um grande caráter covalente. Onde a FLE é cerca de 0,5 é a região na qual os elétrons se comportam como um gás de elétrons, sendo essa região associada ao caráter metálico da ligação. Quando a FLE possui valores baixos indica uma pequena covalência da ligação.

Na Figura 3.15 é mostrada a FLE no plano que contém os quatro dímeros de enxofre na superfície (001)-S em sua reconstrução (1x1). É possível verificar que na região entre os átomos de enxofre nos dímeros a FLE é aproximadamente 1 o que indica que realmente existe uma ligação covalente entre os átomos de enxofre. Na Figura A1.1 (anexo A1) são apresentadas as FLEs das superfícies (100)-S, (111)-S e (112) no plano que contém os dímeros de enxofre.

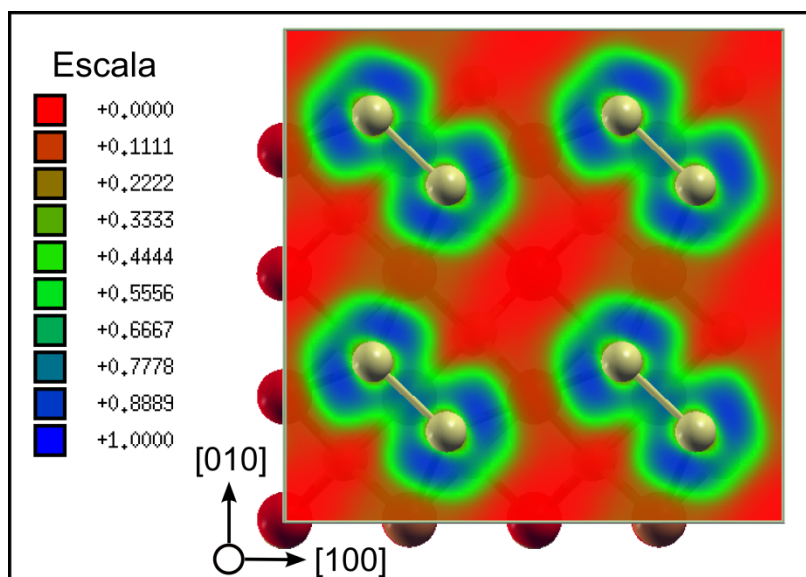


Figura 3.15: Função de localização de elétrons no plano que contém os dímeros de enxofre na superfície (001)-S.

Com o intuito de compreender melhor a ligação enxofre-enxofre, na Figura 3.16 é apresentada a densidade de estados eletrônicos (DOS) projetada sobre os átomos de enxofre superficiais na reconstrução (1x1) da superfície

(001)-S. Comparando o DOS projetado nos átomos de enxofre, é possível verificar que, com as reconstruções que dão origem às ligações S-S, há uma diminuição do número de estados eletrônicos ocupados na região de -1 a 0 eV abaixo da energia do nível de Fermi. Essa diminuição é um forte indício de que o mecanismo de formação das ligações S-S se dá através de um processo oxidativo. Além da diminuição do número de estados eletrônicos ocupados, observa-se também o surgimento de estados eletrônicos na região de 2 a 3 eV acima do nível de Fermi. Esses estados eletrônicos correspondem, provavelmente, a orbitais antiligantes que são gerados pela sobreposição de orbitais moleculares dos átomos de enxofre. Dados semelhantes foram obtidos para a reconstrução (2x2) dessa superfície.

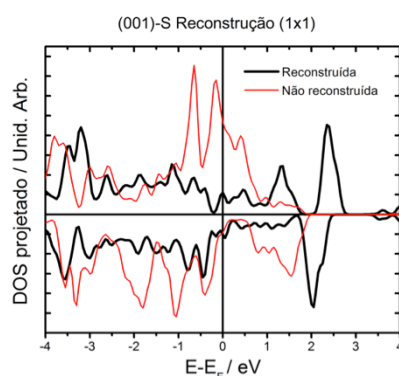


Figura 3.16: Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos de enxofre superficiais na reconstrução (1x1) da superfície (001)-S.

Uma vez estabelecido que a formação da ligação S-S se dá através de um processo oxidativo, investigou-se qual seria o estado de oxidação dessa nova espécie química formada na superfície da calcopirita. Na Tabela 3.5 são apresentados os comprimentos da ligação S-S em dímeros de enxofre com diferentes números de oxidação. Cada dímero foi otimizado no programa Gaussian03^[23] usando o funcional de troca e correlação PBE^[24] e um conjunto de funções de base 6-311G(d,p). Os resultados mostram que os comprimentos de ligação observados nas superfícies (001)-S, (100)-S, (111)-S e (112) estão mais próximas do comprimento de ligação do S_2^{2-} , sugerindo que o dímero de enxofre formado naquelas superfícies é, na realidade, um dissulfeto (S_2^{2-}).

Para compreender melhor este dissulfeto formado nas superfícies da calcopirita o diagrama de orbitais moleculares do S_2^{2-} é apresentado na Figura 3.17.

Tabela 3.5: Comprimento de ligação^a de dímeros de enxofre com diferentes cargas.

Dímero de enxofre	Distância de Ligação ^a
S ₂ (estado gasoso, PBE/6-311G(d,p))	1,935
S ₂ ²⁻ (estado gasoso, PBE/6-311G(d,p))	2,276
Ligação S-S na calcopirita ^b	2,04-2,26

a) Todos os valores estão em Angstroms. b) Ver Tabela 3.4.

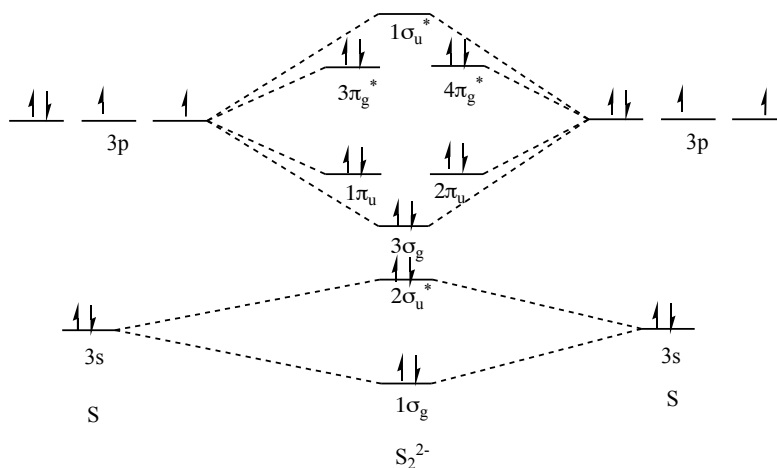
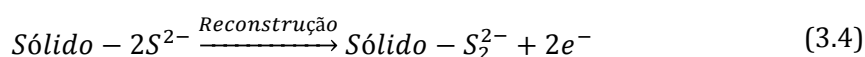


Figura 3.17: Diagrama de orbitais moleculares do dissulfeto.

O diagrama de OM indica que o dissulfeto possui ordem de ligação 1, indicando que a ligação química S-S nesta espécie é uma ligação simples. Com base no diagrama da Figura 3.17, é possível afirmar que a formação não oxidativa da ligação S-S, formando a espécie hipotética S₂⁴⁻ não é favorável. O par de elétrons extra ocuparia o orbital 1σ_u^{*} de mais alta energia e a ordem de ligação seria zero. Um mecanismo oxidativo com a liberação de um elétron e a formação do S₂³⁻ também não deve ser favorecido, visto que o orbital 1σ_u^{*} de alta energia estará ocupado.

Com base nos dados apresentados anteriormente, acredita-se que a formação do dímero de enxofre nas superfícies (001)-S, (100)-S, (111)-S e (112) da calcopirita ocorra através de um mecanismo oxidativo, com a liberação de dois elétrons, como esquematizado na eq. (3.4).



Com a finalidade de identificar qual átomo da calcopirita deve ser reduzido pelos elétrons gerados na eq. (3.4) o DOS projetado sobre os átomos

metálicos da superfície (001)-S da calcopirita e os resultados são apresentados na Figura 3.18.

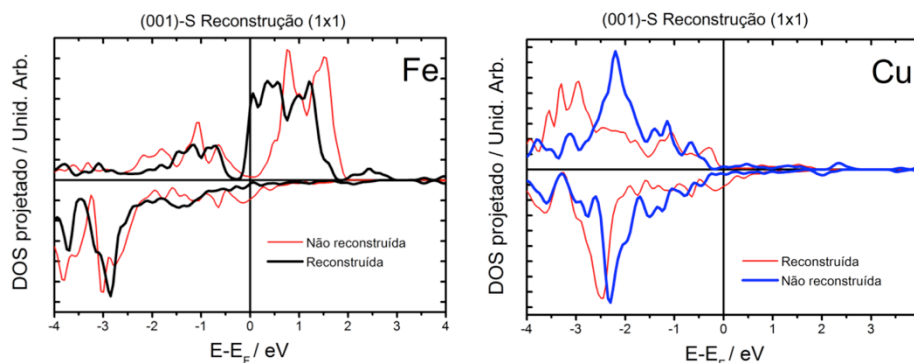


Figura 3.18: Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos de Fe e Cu em uma reconstrução (1x1) da superfície (001)-S.

Considerando inicialmente o átomo de ferro (Fig. 3.18), verifica-se que, em ambas as reconstruções, os estados eletrônicos desocupados que, na superfície não reconstruída, estavam em uma faixa de energia entre 1 e 3 eV acima da energia de Fermi são deslocadas em direção à região dos estados ocupados com as reconstruções. Já para o cobre (Fig. 3.18) verifica-se que, praticamente, não existem estados eletrônicos desocupados próximos da energia de Fermi. Para o cobre, observa-se, com a reconstrução, apenas um pequeno deslocamento nos estados eletrônicos ocupados na região de -4 a -2 eV abaixo da energia de Fermi. Esse deslocamento dos estados eletrônicos ocupados deve ser resultado de pequenas modificações na sobreposição dos orbitais devido à reconstrução da superfície.

Os dados apresentados na Figura 3.18 são uma forte indicação de que o átomo reduzido pelos elétrons gerados na reconstrução das superfícies (001)-S, (100)-S, (111)-S e (112) é o átomo de ferro. Sendo assim, esse átomo, que na calcopirita sólida possui um nox +3,^[13] deve assumir nas superfícies mencionadas anteriormente um nox +2, o que está em acordo com dados experimentais de XPS obtidos por Mikhlin e colaboradores.^[14]

Vale destacar que, apesar de toda a discussão da estrutura eletrônica do dissulfeto ter sido feita com base nos dados de FLE e DOS projetado das reconstruções da superfície (001)-S, os dados das outras superfícies que sofrem o mesmo tipo de reconstrução são similares. As Figuras A1.2 e A1.3 (anexo A1) mostram os DOS projetados para as superfícies (100)-S e (111)-S.

Klauber, em 2003, realizou experimentos de XPS sobre a superfície da calcopirita clivada em atmosfera inerte.^[5] Naquela ocasião, o pico em 162 eV no espectro de enxofre foi atribuído à espécie S_2^{2-} , o que corrobora os resultados obtidos neste capítulo.

O segundo mecanismo de reconstrução é aquele observado nas superfícies (001)-M, (100)-M e (111)-M. Como apresentados nas seções 3.4.a-3.4.c, as superfícies terminadas em metais se reconstruíram formando ligações metal-metal. Para as superfícies (001)-M e (100)-M houve a formação de uma “liga bidimensional” (Figuras 3.6c e 3.9c) com diversas ligações Fe-Fe, Cu-Cu e Fe-Cu. Já para a superfície (111)-M, como não existem muitos metais próximos, há formação de agregados discretos, como mostrado na Figura 3.11c.

De forma semelhante ao que foi discutido na reconstrução das superfícies terminadas em enxofre, acredita-se que a reconstrução das superfícies terminadas em metais possa ser atribuída aos átomos metálicos insaturados nas superfícies não reconstruída. No sólido, cada átomo metálico está coordenado tetraedricamente a quatro átomos de enxofre,^[13] sendo que a ligação metal-enxofre envolve os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} dos metais. No entanto, após a quebra do sólido gerando as superfícies terminadas em metais, esses orbitais que participavam da ligação com o enxofre agora não participam de nenhuma ligação. Para as superfícies (001)-M e (100)-M, esses átomos que estão na primeira camada atômica da superfície não reconstruída descem e ocupam o mesmo plano dos átomos metálicos que estavam na terceira camada atômica da superfície não reconstruída. Dessa forma, há uma sobreposição de orbitais d formando ligações δ entre os átomos metálicos. As ligações entre os átomos dos metais e os átomos de enxofre que estão acima e abaixo do plano formado pelos metais ocorrem através dos orbitais dx^2-y^2 e dz^2 formando orbitais moleculares que possuem lóbulos perpendiculares ao plano formado com os metais e que se sobrepõe aos orbitais do átomo de enxofre. Para a superfície (111)-M os agregados metálicos são formados no mesmo plano que os átomos metálicos estavam na superfície (111)-M não reconstruída.

As FLEs no plano da “liga bimetálico” para as superfícies (001)-M e (100)-M são apresentados nas Figuras 3.19a e 3.19b. É possível verificar que, para ambas as superfícies, na região entre os átomos metálicos (indicada por setas na

Figura 3.19), o valor da FLE está na faixa de 0,2 a 0,3 o que indica certo compartilhamento de elétrons. É interessante observar que a região em verde na Figura 3.19 é a região na qual a FLE é da ordem de 0,5; ou seja, é a região na qual existe um certo deslocamento de elétrons.

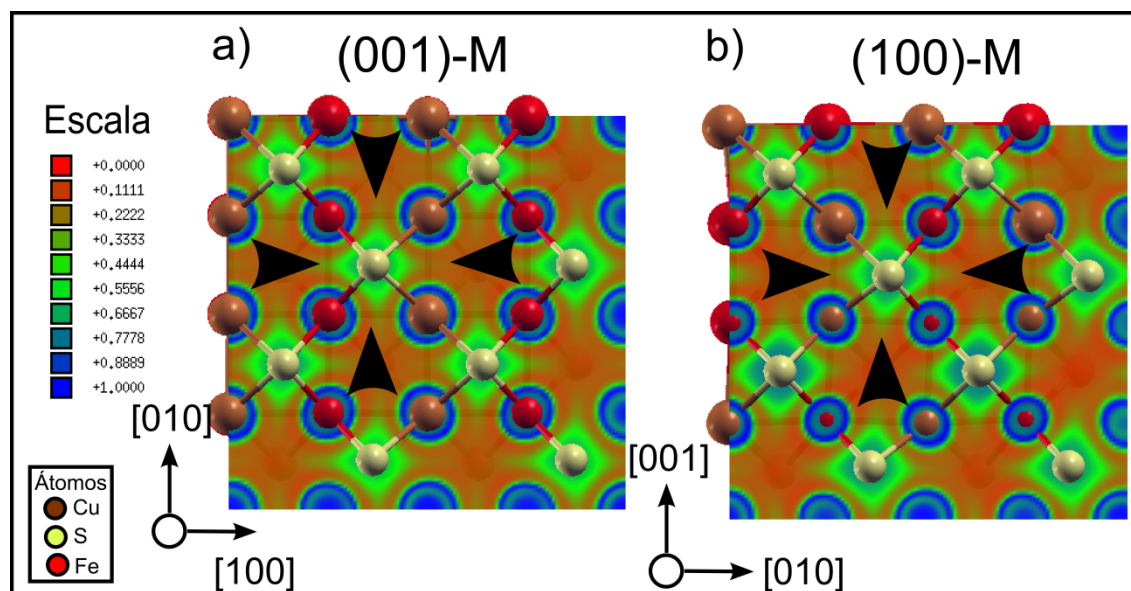


Figura 3.19: Funções de localização de elétrons no plano da “liga bidimensional” nas superfícies a) (001)-M e b) (100)-M. As setas indicam a região das ligações metal-metal.

Apesar de os valores das FLE apresentados na Figura 3.19 serem baixos para ligações covalentes, é importante ressaltar que o FLE é muito dependente do plano no qual ele está sendo avaliado. Os átomos que compõem a “liga bidimensional” nas superfícies (001)-M e (100)-M reconstruídas não estão exatamente no mesmo plano. Desta forma, as FLEs apresentadas na Figura 3.19 não contêm todos os átomos no mesmo plano, sendo que isso pode fazer com que o valor da FLE seja menor do que o esperado.

Na Figura 3.20 são apresentadas os DOS projetados sobre os átomos superficiais das superfícies (001)-M e (100)-M reconstruídas e não reconstruídas. É possível verificar que nas superfícies não reconstruídas, os estados eletrônicos ocupados dos átomos de Cu e Fe estão concentrados em uma faixa pequena de energia. Por exemplo, os estados eletrônicos ocupados do átomo de Cu na superfície (001)-M não reconstruída estão na faixa de -3 eV abaixo da energia de Fermi (Fig. 3.20a). O mesmo é observado para o átomo de Fe na mesma superfície (Fig. 3.20a) e para o Cu e Fe na superfície (100)-M (Fig.

3.20b). Com a reconstrução, observa-se uma maior dispersão dos estados eletrônicos ocupados, conforme as Figuras 3.20c e 3.20d. A formação das ligações metal-metal gera diversos orbitais moleculares ligantes e também antiligantes. Não se observa mudanças muito significativas nos estados eletrônicos na região da energia de Fermi, exceto um aumento no número de estados eletrônicos desocupados de Fe na região até 1 eV acima do nível de Fermi. Não há indicação de que os *nox* dos centros metálicos variam. Esse aumento no número de estados eletrônicos pode ser atribuído aos orbitais moleculares antiligantes gerados com a formação das ligações metal-metal.

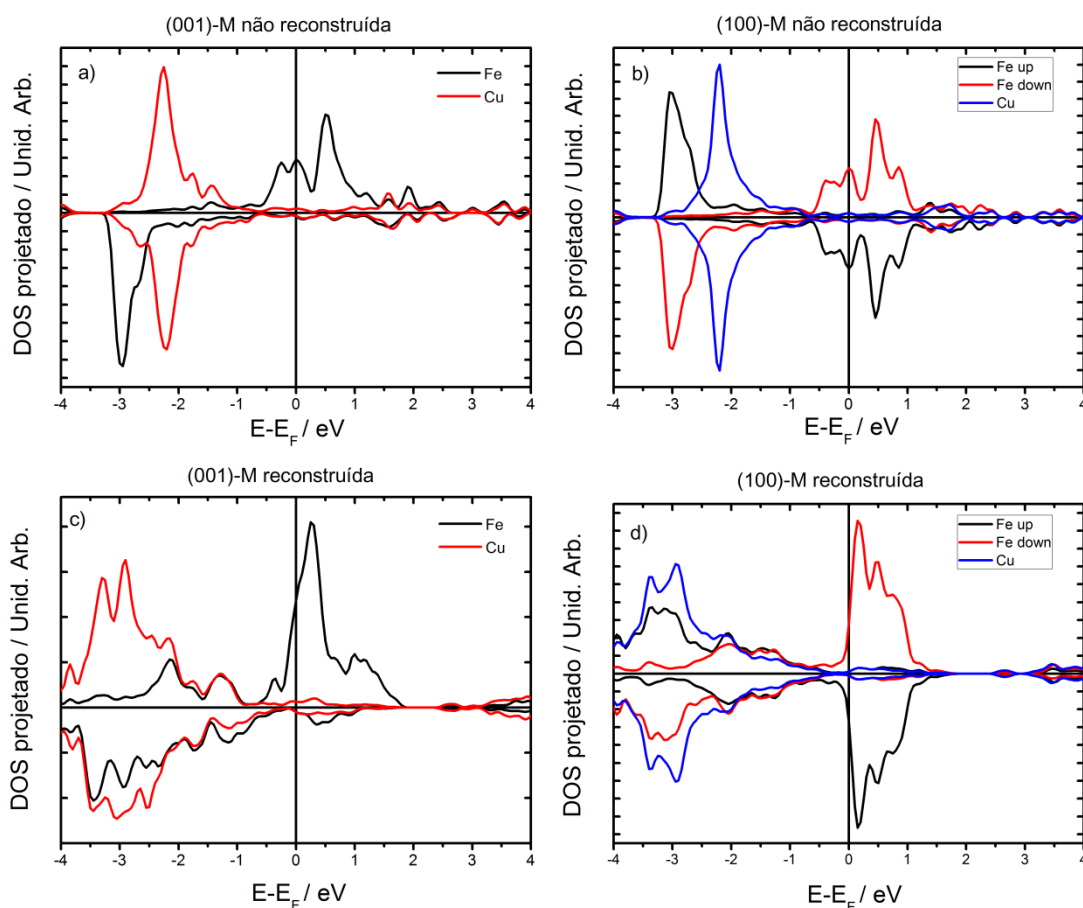


Figura 3.20: Densidade de estados eletrônicos projetado nos átomos superficiais das superfícies a) (001)-M não reconstruída, b) (100)-M não reconstruída, c) (001)-M reconstruída e d) (100)-M reconstruída.

A polarização de spin também foi avaliada para as superfícies (001)-M e (100)-M e os resultados estão apresentados na Figura 3.21. Polarização de spin corresponde à diferença entre a densidade de spin *up* e *down*. Desta forma, se um

átomo possui um mesmo número de elétrons *up* e *down* a polarização de spin é zero, caso contrário o mesmo apresentará uma polarização de spin resultante.

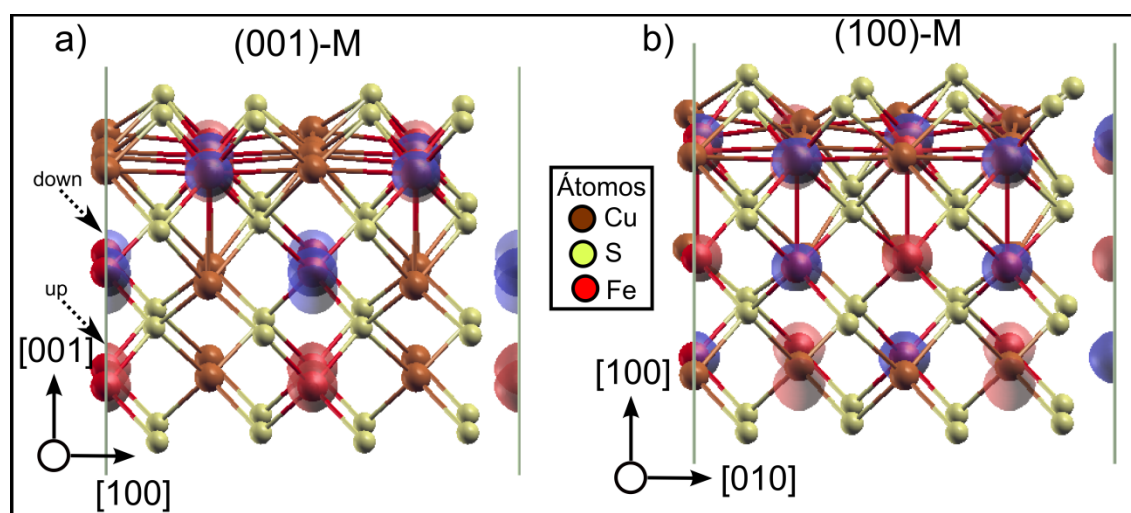


Figura 3.21: Polarização de spin na superfície a) (001)-M e (100)-M reconstruída. As esferas azuis representam spin *down* e as esferas vermelhas representam spin *up*. O isovalor utilizado foi de 0,1.

A Figura 3.21 mostra que os átomos de enxofre e de cobre não apresentam polarização de spin. Para os átomos de ferro verifica-se que existem tantos átomos de Fe com spin *up* quanto Fe com spin *down*. É importante lembrar que a calcopirita é antiferromagnética a baixa temperatura.^[15] Os resultados mostram que ela continua sendo antiferromagnética mesmo depois das reconstruções nas superfícies (001)-M e (100)-M. A formação da ligação Fe-Fe leva ao acoplamento parcial do spin nos átomos de ferro indicado pela presença de densidade de estados abaixo do nível de Fermi com spin *up* e *down*, nas Figuras 3.20c e 3.20d. Análise de Löwdin confirma esse acoplamento parcial nos átomos de Fe. Na calcopirita sólida, por exemplo, análise de Löwdin indica uma polarização de spin de $\pm 3,22$ elétrons nos átomos de ferro, enquanto que na superfície (100)-M esse número cai para $\pm 2,77 - \pm 2,91$ elétrons. Para a superfície (001)-M a polarização de spin dos átomos de ferro da superfície é de $\pm 2,62 - \pm 2,72$.

Uma reconstrução como a observada para as superfícies (001)-M, (100)-M e (111)-M poderia ser um fator limitante no processo de lixiviação da calcopirita. Se durante o processo de lixiviação os metais ficarem expostos, a superfície poderia se reconstruir através do mecanismo discutido acima. Com a

formação das ligações metal-metal seria mais difícil retirar os mesmos no processo de lixiviação, sendo que isso faria com que a cinética do processo diminuísse.

Por fim, ressalta-se que reconstruções semelhantes às observadas para as superfícies (001)-M, (100)-M e (111)-M ainda não foram relatadas na literatura. Uma dificuldade para o estudo de reconstruções como a proposta acima é que a mesma se limita a poucas camadas atômicas (1-4 camadas). No entanto, técnicas experimentais usadas no estudo de superfícies como, por exemplo, XPS, espectroscopia Auger, raios X, XANES, entre outras, são técnicas que não se limitam a poucas camadas atômicas (até 15 camadas). O uso de luz Síncrotron e difração de raios X de baixo ângulo permitirão buscar evidências dessa reconstrução. A busca por evidências da ligação metal-metal na superfície reconstruída da calcopirita é de fundamental importância para se compreender de forma melhor sua reatividade.

Um terceiro mecanismo de reconstrução observado nas superfícies estudadas nesta tese é aquele que ocorre nas superfícies (101), (110) e em parte da superfície (112). Trata-se, na realidade, de uma simples relaxação da superfície, com os átomos metálicos movendo-se para um plano inferior ao que eles ocupavam na superfície não reconstruída.

Para entender melhor o porquê dessa relaxação, é importante lembrar que as superfícies (101), (110) e (112) são superfícies degraus, ou seja, elas possuem átomos superficiais em diferentes níveis atômicos. Deve-se lembrar também que na calcopirita cada átomo metálico está ligado tetraedricamente a quatro átomos de enxofre. Quando a calcopirita é clivada para formar as superfícies citadas acima, uma das ligações metal-enxofre é quebrada. Sendo assim, nas superfícies (101), (110) e (112) não reconstruídas, os átomos metálicos superficiais estão coordenados a apenas três átomos de enxofre, em uma geometria do tipo piramidal, com um ângulo enxofre-metal-enxofre de aproximadamente 109°. Existe, dessa forma, uma tensão angular. A relaxação ocorre no sentido de diminuir a tensão angular, aumentando o ângulo enxofre-metal-enxofre para aproximadamente 120°. Na superfície (101), por exemplo, os ângulos \angle_{S-Fe-S} aumentaram de 108 para 118°. Resultado semelhante é obtido

para o ângulo \angle_{S-Cu-S} . Na superfície (110) os ângulos aumentaram de 108 para 117°.

Um fato a se ressaltar é que a relaxação ocorre com o movimento dos átomos metálicos e não dos átomos de enxofre. Esse fato, em um primeiro momento, parece ser curioso, visto que os átomos de Fe e Cu são mais pesados do que o átomo de S. No entanto, o átomo de S possui orbitais *d* vazios o que dá esse átomo a possibilidade de formar compostos com diferentes geometrias e diferentes orbitais híbridos tais como sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 . Na série de compostos SF₂, SF₄ e SF₆, por exemplo, observa-se o átomo de enxofre com hibridizações sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 , respectivamente, sendo que isso resulta em compostos com geometria molecular angular, forma T e octaédrica, respectivamente. Compostos com metais de transição assumem, em geral, geometrias octaédricas, tetraédricas, quadráticas planas, etc. Geometrias do tipo piramidal não são muito comuns. No entanto, complexos metálicos com geometria do tipo bipirâmide trigonal possuem, no seu plano equatorial, ligantes em ângulos de 120°, muito parecido com o que foi observado na reconstrução das superfícies (101), (110) e (112).

3.6 Considerações Finais

Em suma, para as superfícies estudadas neste capítulo três mecanismos de reconstrução/relaxação foram observados. As superfícies que possuíam átomos de enxofre insaturados relativamente próximos se reconstruíram formando dissulfetos. Aquelas que possuíam átomos metálicos se reconstruíram formando ligações metal-metal dando origem a uma “liga bidimensional” ou a agregados de metais. As superfícies degraus, no geral, sofreram apenas relaxação com a exposição dos átomos de enxofre para a superfície.

Com base nos resultados apresentados neste capítulo, alguns pontos podem ser destacados:

- i) Nas superfícies reconstruídas da calcopirita, o átomo de enxofre é preferencialmente exposto;
- ii) Há formação de dissulfetos (S₂²⁻) sempre que possível, com a concomitante redução do Fe⁺³ para Fe⁺²;

iii) Há formação de ligações metal-metal sempre que a clivagem expõe os metais na superfície do mineral. Uma liga metálica é formada na segunda camada da superfície.

Por fim, com base nas reconstruções estudadas e também nos parâmetros geométricos das superfícies estudadas as superfícies (001)-S e (001)-M são modelos adequados para investigar a interação da calcopirita com espécies químicas lixiviantes na interface sólido/líquido.

Esforços estão sendo realizados no âmbito do INCT-Acqua para obter evidências experimentais da ligação metal-metal. Experimentos de XPS na borda do Fe e Cu, EXAFS por refletância a baixo ângulo e espectroscopia Auger estão entre as técnicas utilizadas para buscar dados que suportem as previsões teóricas.

3.7 Referências

- [1] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zoto, M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, Springer, New York, **2003**.
- [2] D. S. Sholl, J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [3] G. U. Von Oertzen, S. L. Harmer, W. M. Skinner, XPS and Ab Initio Calculation of Surface States of Sulfide Minerals: Pyrite, Chalcopyrite and Molybdenite, *Molecular Simulation* **2006**, *32*, 1207-1212.
- [4] P. W. Tasker, Stability of Ionic-Crystal Surfaces, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, *12*, 4977-4984.
- [5] C. Klauber, Fracture-Induced Reconstruction of a Chalcopyrite (CuFeS₂) Surface, *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 415-428.
- [6] A. Hung, J. Muscat, I. Yarovsky, S. P. Russo, Density-Functional Theory Studies of Pyrite FeS₂(100) and (110) Surfaces, *Surf. Sci.* **2002**, *513*, 511-524.
- [7] Z. A. Shukri, C. H. Champness, Cleavage and Twinning in CuInSe₂ Crystals, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1997**, *53*, 620-630.
- [8] S. L. Harmer, A. R. Pratt, W. H. Nesbitt, M. E. Fleet, Sulfur Species at Chalcopyrite (CuFeS₂) Fracture Surfaces, *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 1026-1032.
- [9] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502-395521.
- [10] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation energy, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [11] D. Vanderbilt, Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- [12] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188-5192.
- [13] S. R. Hall, J. M. Stewart, Crystal-Structure Refinement of Chalcopyrite, CuFeS₂, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1973**, *B 29*, 579-585.
- [14] Y. L. Mikhlin, Y. V. Tomashevich, I. P. Asanov, A. V. Okotrub, V. A. Varnek, D. V. Vyalikh, Spectroscopic and Electrochemical Characterization of the Surface Layers of Chalcopyrite (CuFeS₂) Reacted in Acidic Solutions, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *225*, 395-409.
- [15] J. Łażewski, H. Neumann, K. Parlinski, Ab Initio Characterization of Magnetic CuFeS₂, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 195206-195212.
- [16] http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?CHALCOPYRITE, acessado dia 7/05/2011.
- [17] K. Jug, T. Bredow, Models for the Treatment of Crystalline Solids and Surfaces, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1551-1567.

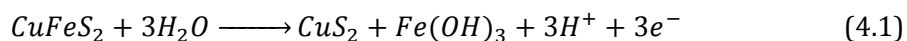
- [18] C. de Oliveira, H. A. Duarte, Disulphide and Metal Sulphide Formation on the Reconstructed (001) Surface of Chalcopyrite: A DFT Study, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 1319-1324.
- [19] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397-5403.
- [20] L. De Santis, R. Resta, Surface Reconstructions and Bonding via the Electron Localization Function: the Case of Si(001), *Solid State Commun.* **1999**, *111*, 583-588.
- [21] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fassler, ELF: The Electron Localization Function, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1809-1832.
- [22] B. Silvi, A. Savin, Classification of Chemical Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions, *Nature* **1994**, *371*, 683-686.
- [23] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. T. Iyengar, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A, Revision D.01 ed., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.

Capítulo 4: Estudo da Adsorção de Água na Superfície (001) da Calcopiritaⁱ

4.1 Introdução

Após a clivagem e reconstrução da calcopirita, sua interface com a água é o próximo passo a ser investigado, com o objetivo de se compreender o mecanismo inicial de lixiviação. Apesar dos grandes avanços na discussão do mecanismo de lixiviação da calcopirita em diversas condições,^[1-2] pouca atenção tem sido dada à interação água-superfície. É importante destacar que tanto no processo hidrometalúrgico de obtenção do cobre, quanto na drenagem ácida de minas a espécie química mais abundante é a molécula de água. Desta forma, compreender como a molécula de água interage com a superfície da calcopirita é fundamental para se compreender melhor a reatividade do mineral.

Apesar de não haver na literatura trabalhos dedicados a analisar a interação da água com a superfície da calcopirita, evidências experimentais sugerem que a água tem um papel importante na especiação e na reatividade do mineral. Harmer e colaboradores,^[3] por exemplo, detectaram, por XPS e espectroscopia de massas por tempo de voo (ToF-SIMS), a presença de oxihidróxidos de ferro (Fe-OOH) e de hidróxidos de cobre na superfície da calcopirita exposta ao ar. Isso mostra uma influência direta das moléculas de O₂ e H₂O na composição da superfície. Gardner e Woods^[4] usaram voltametria e determinaram que a água é capaz de provocar a oxidação do cobre (I) a cobre (II), na calcopirita, através da eq. (4.1).



Estudos experimentais de adsorção de moléculas em superfícies não constituem tarefa simples, visto que as técnicas espectroscópicas avaliam várias camadas atômicas. Neste contexto, métodos teóricos têm sido utilizados nos últimos anos para estudar fenômenos de adsorção em diversas superfícies.^[5-11]

ⁱ Os resultados relativos a este capítulo foram publicados no *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 10709-10717, de autoria de Guilherme F. de Lima, Cláudio de Oliveira, Heitor A. de Abreu e Hélio A. Duarte.

Neste trabalho, a adsorção de água nas superfícies (001) da calcopirita foi investigada em detalhes. A escolha dessa superfície foi feita baseada no trabalho de Klauber^[12] e também nas conclusões obtidas no capítulo 3, no qual mostrou-se que essa superfície é um bom modelo para representar a superfície da calcopirita, visto que possui as principais características geométricas das demais. Dois mecanismos de adsorção foram considerados neste trabalho. O mecanismo molecular em que a molécula de água é adsorvida na superfície e o mecanismo dissociativo, no qual os íon H^+ e OH^- são adsorvidos em diferentes sítios na superfície do mineral.

4.2 Detalhes computacionais

Todos os cálculos deste capítulo foram feitos usando a teoria do funcional de densidade (DFT), como implementado no programa SIESTA.^[13] O programa SIESTA é um programa de cálculo de estrutura eletrônica voltado para sistemas periódicos contendo vários átomos. Os cálculos DFT são feitos usando a aproximação do pseudopotencial e um conjunto de funções de base numérica. Essa metodologia é bastante interessante para o estudo da adsorção de moléculas na superfície uma vez que permite o cálculo tanto da superfície quanto da molécula isolada com um custo computacional menor do que as metodologias baseadas em ondas planas.

O funcional de troca e correlação utilizado nesta parte do trabalho foi o proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).^[14] Pseudopotenciais de norma conservada foram gerados usando o esquema de Troullier e Martins^[15] como implementado no programa ATOM, um programa que gera pseudopotenciais e que compõe o pacote SIESTA.^[13] As seguintes configurações de valência foram adotadas para cada um dos átomos usados nesta parte do trabalho: Cu ($4s^13d^{10}$), Fe ($3p^64s^23d^6$), S ($3s^23p^{3,5}3d^{0,5}$), O ($2s^22p^4$) e H ($1s^1$). Os pseudopotenciais foram testados e a qualidade dos mesmos foi atestada, conforme pode ser verificado no anexo A2.

Conjunto de funções de base numéricas foram criadas usando o esquema de confinamento suave proposto por Junqueira e colaboradores.^[16] O tamanho do conjunto de funções de base foi escolhido como sendo *double zeta* com funções de polarização. O parâmetro de confinamento foi ajustado de forma a

fornecer parâmetros geométricos para a calcopirita e parâmetros geométricos e vibracionais para a molécula de água comparáveis aos dados experimentais disponíveis. O parâmetro de confinamento ótimo foi determinado como sendo 0,02 Ry para todos os átomos, exceto o Cu para o qual foi necessário um parâmetro de confinamento 0,01 Ry para descrever, adequadamente, a ligação Cu-S na calcopirita sólida.

O raio de corte da malha de expansão da densidade eletrônica foi estabelecido em 350 Ry, mas o valor fornece uma energia total com uma diferença menor do que 1%, em comparação à calculada usando malhas maiores. A amostragem na zona de Brillouin foi feita através do método de Monkhorst-Pack^[17] e o número de pontos **k** foi escolhido de acordo com o modelo.

O sólido foi construído considerando 16 átomos na célula unitária e os parâmetros de rede experimentais.^[18] Realizou-se a otimização das coordenadas geométricas e dos parâmetros de rede do sólido, considerando uma malha de pontos **k** 4x4x2. Cálculos utilizando malhas de pontos **k** maiores foram realizados, no entanto mudanças significativas na energia total e na geometria não foram observadas, de modo que a malha com 4x4x2 pontos **k** foi suficiente para descrever adequadamente a calcopirita sólida.

As superfícies da calcopirita foram geradas a partir da estrutura cristalina otimizada do sólido. As superfícies foram simuladas usando um modelo *slab*, semelhante ao usado no capítulo 3 desta tese. Cada supercélula foi construída considerando-se 2 células unitárias ao longo da direção *a* e duas ao longo da direção *b*, de modo a formar uma supercélula (2x2). Vácuo de 20 Å foi estabelecido ao longo da direção *c* para evitar a interação entre as superfícies inferior e superior do modelo.

Nesta parte do trabalho, estudou-se a adsorção de água tanto na superfície (001) terminada em enxofre, (001)-S, quanto na terminada em metais, (001)-M. Ambas foram reconstruídas usando uma malha de pontos **k** 2x2x1, sendo que esta malha é capaz de fornecer uma energia total com uma precisão de 0,05 kcal mol⁻¹, na comparação com malhas maiores.

4.3 Resultados

4.3.a Validação do pseudopotencial e do conjunto de base numérica

Com o intuito de avaliar o desempenho tanto do pseudopotencial quanto do conjunto de funções de base numéricas desenvolvidos nesta tese, foram realizados cálculos do sólido e da molécula de água para comparação com dados experimentais. Geometria e parâmetros de rede da calcopirita foram otimizados no programa SIESTA.^[13] Na Tabela 4.1 é feita uma comparação entre parâmetros geométricos calculados para calcopirita e também parâmetros geométricos e vibracionais calculados para a molécula de água com dados experimentais.

Tabela 4.1: Comparação de parâmetros geométricos e vibracionais para a calcopirita e para a molécula de água calculados através do SIESTA e/ou PWscf com dados experimentais.

Calcopirita			
	SIESTA	PWscf	Experimental ^[18]
Parâmetros de rede ^a			
<i>a</i>	5,277	5,263	5,289
<i>c</i>	10,447	10,418	10,423
Distância de ligação no sólido ^a			
<i>d</i> _{Fe-S}	2,250	2,248	2,257
<i>d</i> _{Cu-S}	2,300	2,300	2,302
Molécula de água			
Parâmetros geométricos ^{a,b}	SIESTA	PWscf	Experimental ^[19]
<i>d</i> _{O-H}	0,96	-	0,958
\angle _{H-O-H}	105,0	-	104,5
Frequências vibracionais ^c			
<i>v</i> ₁	1592	-	1594
<i>v</i> ₂	3683	-	3657
<i>v</i> ₃	3849	-	3755

a) Valores em Angstroms, b) Valores em graus, c) Valores em cm⁻¹.

Os parâmetros de rede *a* e *c* da calcopirita estão em bom acordo com os resultados experimentais por uma diferença menor do que 0,02 Å sendo que o erro maior está no parâmetro de rede *c*. Esse erro maior pode ser explicado com base no número maior de ligações químicas ao longo dessa direção. Pequenos erros no comprimento de cada ligação química se propagam, resultando em um erro maior no parâmetro *c*. O comprimento de ligação Cu-S e Fe-S no sólido com estrutura otimizada estão também em bom acordo com dados experimentais de raios X,^[18] como mostrado na Tabela 4.1. Para avaliar o desempenho do

programa SIESTA,^[13] comparou-se os resultados com aqueles obtidos utilizando ondas planas no PWscf.^[20] Os resultados estão indicados na Tabela 4.1. Pode-se verificar que os parâmetros geométricos calculados através da metodologia de base localizadas, como implementado no SIESTA,^[13] estão em bom acordo com aqueles calculados usando ondas planas. Conclui-se que tanto o pseudopotencial quanto o conjunto de base numéricas gerados neste trabalho descrevem satisfatoriamente a calcopirita.

Para se avaliar os pseudopotenciais e as bases numéricas geradas para os átomos de O e H, uma molécula de água foi inserida dentro de uma grande caixa cúbica e realizou-se, no SIESTA,^[13] a otimização da geometria no ponto Γ . Na Tabela 4.1 é feita uma comparação entre parâmetros geométricos calculados e os experimentais.^[19] O comprimento de ligação O-H foi calculado como sendo 0,969 Å, com uma diferença de apenas 0,01 Å em comparação ao valor experimental. O ângulo H-O-H foi avaliado com sendo 105,0°, em bom acordo com o valor experimental de 104,5°.

As frequências vibracionais harmônicas para a molécula de água também foram avaliadas e os resultados estão indicados na Tabela 4.1. Observa-se um bom acordo entre os valores calculados e o experimental para as frequências vibracionais ν_1 e ν_2 . No entanto, para o estiramento O-H (ν_3) observa-se uma diferença de 90 cm^{-1} entre o calculado e o experimental. Vale destacar que desvios nesta ordem são observados para outros cálculos DFT usando um conjunto de funções de base gaussianas centradas nos átomos e podem ser, em parte, atribuídos à aproximação harmônica usada para calcular as frequências vibracionais.

4.3.b Reconstrução das superfícies (001) da calcopirita

Uma vez que se optou por fazer o estudo de adsorção de moléculas de água na superfície reconstruída da calcopirita no programa SIESTA,^[13] foi necessário reconstruir novamente as superfícies. Considerou-se a superfície (001) terminada em enxofre, (001)-S e a terminada em metais, (001)-M.

A superfície (001)-S reconstruiu-se formando ligações S-S, como mostrado nas Figuras 4.1a e 4.1b. A ligação S-S possui um comprimento de 2,23 Å, enquanto que o comprimento de ligação do ferro e do cobre com os

átomos de enxofre que formam a ligação S-S foram avaliados como sendo 2,24 e 2,30 Å, respectivamente (Tabela 4.2). Os resultados obtidos nesta parte do trabalho estão em bom acordo com aqueles obtidos no estudo da reconstrução das superfícies usando a metodologia de ondas planas, discutidas previamente no capítulo 3. Na Tabela 4.2 é feita uma comparação entre o comprimento de ligação obtido nas duas metodologias usadas neste trabalho. Observa-se diferenças da ordem de 0,08 Å para alguns comprimentos de ligação, mas o acordo é razoável, visto que há tanto uma diferença no funcional de troca e correlação utilizado, quanto na metodologia para expandir os estados eletrônicos de valência. Como discutido anteriormente, a presença de ligações enxofre-enxofre, na superfície reconstruída, em atmosfera inerte, vem sendo apontada experimentalmente por XPS.^[12, 21]

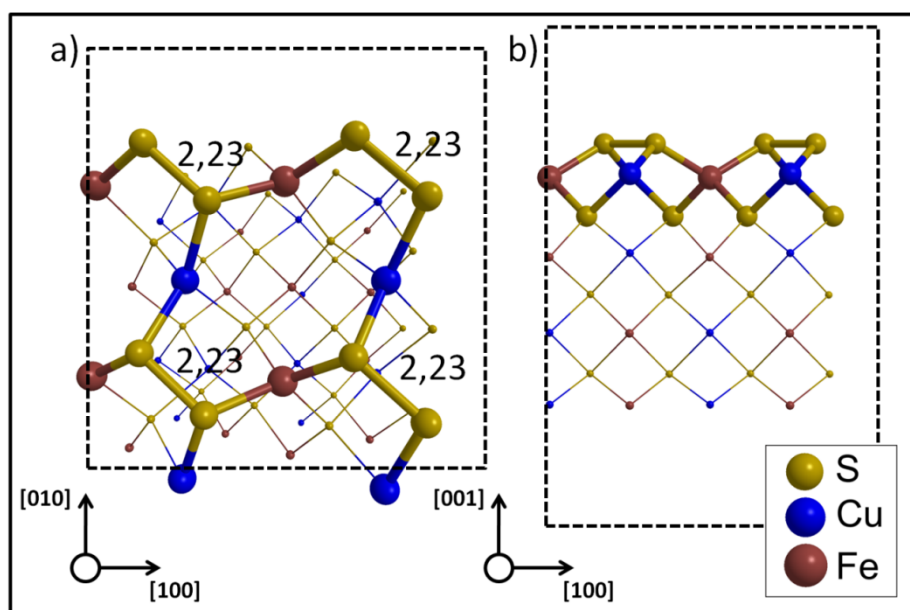


Figura 4.1: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-S reconstruída. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

A superfície terminada em metais, (001)-M, reconstrói-se de forma semelhante à obtida usando a metodologia de ondas planas, discutidas no capítulo 3 desta tese. Novamente, observa-se a formação de um plano contendo retângulos como unidade básica, como pode ser visto nas Figuras 4.2a, 4.2b e 4.2c. Como observado anteriormente, nessa reconstrução, diversas ligações metal-metal são formadas. Na Tabela 4.3 é apresentada uma comparação do

comprimento das ligações Fe-Fe, Fe-Cu e Cu-Cu obtidas usando o SIESTA^[13] e o PWscf.^[20] Pode-se verificar que os valores de comprimento de ligação estão em excelente acordo, com diferenças da ordem de 0,03 Å. O comprimento da ligação do enxofre com os metais que formam o plano atômico está compreendida na faixa de 2,23 a 2,35 Å, enquanto que o cálculo feito usando ondas planas produziu comprimentos de ligação na faixa de 2,27 a 2,32 Å.

Tabela 4.2: Comprimentos de ligação calculados no SIESTA e no PWscf para a superfície (001)-S da calcopirita.

Ligação	(001)-S	
	Comprimento de Ligação / Å	
	SIESTA	PWscf ^{a)}
S-S	2,23	2,15
S-Fe	2,24	2,32
S-Cu	2,30	2,32

a) Dados do capítulo 3.

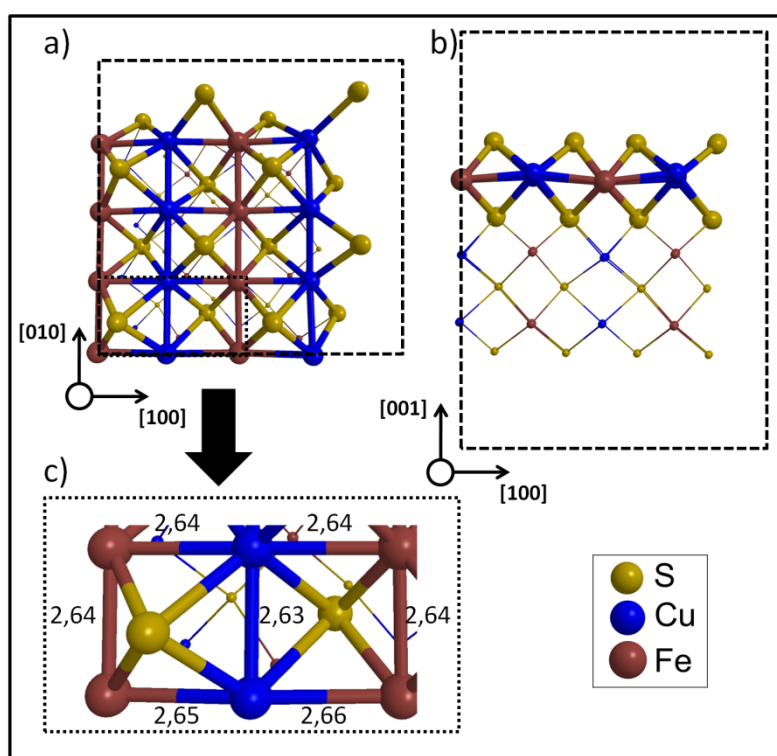


Figura 4.2: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-M reconstruída. c) Ampliação da parte destacada na Figura 4.2a. As linhas pontilhadas representam a supercélula. As distâncias estão em Angstroms.

Com base nesses resultados, é possível verificar que tanto o pseudopotencial quanto o conjunto de funções de base numéricas desenvolvidas

neste trabalho são capazes de simular as superfícies (001) da calcopirita com uma qualidade comparável ao cálculo baseado em ondas planas.

Tabela 4.3: Comprimentos de ligação calculados no SIESTA e no PWscf para a superfície (001)-M da calcopirita.

Ligação	Comprimento de Ligação / Å	
	SIESTA	PWscf ^{a)}
Fe-Fe	2,64	2,61
Fe-Cu	2,65	2,63
Cu-Cu	2,63	2,61

a) Dados do capítulo 3.

4.3.c Adsorção de água na superfície (001)-S

Após a reconstrução da superfície (001)-S, passou-se a investigar a adsorção de uma molécula de água na superfície reconstruída. A supercélula que representa a superfície (001)-S possui quatro átomos de ferro e mais quatro átomos de cobre na segunda camada atômica. Além disso, a primeira camada atômica é composta por oito átomos de enxofre formando quatro ligações S-S, como pode ser visto na Figura 4.1. Foram avaliados três possíveis sítios de adsorção: no átomo de ferro, no átomo de cobre e no átomo de enxofre. Como a reconstrução obtida é uma reconstrução (1x1), em tese, outros sítios na superfície da calcopirita são equivalentes aos listados acima. Os processos de otimização foram realizados sem restrição de simetria, de modo que existirão pequenas diferenças que irão quebrar a equivalência dos sítios. Assim, apesar de na superfície (001)-S não reconstruída, os quatro átomos de ferro serem equivalentes, na superfície reconstruída os quatro átomos de ferros não são simétricos. É claro que o ambiente químico ao qual cada um dos átomos de ferro está inserido é muito semelhante. Acredita-se, assim, que não seja necessário explorar essas pequenas diferenças nos sítios de adsorção.

Para a água adsorvida no átomo de ferro, na superfície (001)-S, realizou-se cálculos usando, como estruturas de partidas, diversas conformações da molécula de água, em relação à superfície da calcopirita. Em todas as tentativas, a estrutura era proposta com a água adsorvida no átomo de ferro através de uma ligação covalente pelo átomo de oxigênio, mudando a conformação dos átomos de hidrogênio. Diversos mínimos na superfície de energia potencial foram obtidos com uma energia de adsorção (que será melhor discutida a seguir)

variando de -22,8 a -18,4 kcal mol⁻¹. A Figura 4.3a mostra a visão de topo da estrutura mais estável obtida para a água adsorvida neste sítio de adsorção. O comprimento da ligação oxigênio-ferro foi avaliado em 2,38 Å e um dos hidrogênios da água aponta diretamente para um átomo de enxofre da ligação S-S, formando uma ligação de hidrogênio. A distância hidrogênio-enxofre foi estimada em 2,18 Å e o ângulo \angle_{S-H-O} em 172°.

A molécula de água influencia diretamente as ligações de dissulfeto da superfície (001)-S da superfície da calcopirita. A ligação S-S, para o qual o átomo de hidrogênio da água aponta diretamente, tem seu comprimento de ligação aumentado de 2,23 Å, na superfície reconstruída, para 2,37 Å na superfície reconstruída com a água adsorvida (Figura 4.3a). Esse aumento é uma consequência da interação do hidrogênio com um dos átomos de enxofre do dissulfeto fazendo com que eles se afastem. Outra ligação de dissulfeto diminuiu de 2,23 Å, na superfície reconstruída, para 2,13 Å na superfície com a água adsorvida (Figura 4.3a). A diminuição dessa ligação deve-se à presença do par de elétrons não ligantes da água que repelem o átomo de enxofre próximo fazendo com que um átomo de enxofre se aproxime do outro que compõe o S-S. As outras duas ligações de dissulfeto permanecem inalteradas.

De forma semelhante ao que foi feito para a molécula de água adsorvida no ferro, a superfície de energia potencial para a molécula de água adsorvida no cobre também foi explorada. No entanto, nesse caso, apenas em um caso a presença de mínimo na superfície de energia potencial referente à molécula de água ligada ao cobre foi encontrado. Em todas as outras tentativas, a molécula de água migrou, durante o processo de otimização, para o átomo de ferro. A Figura 4.3b mostra a estrutura otimizada com a molécula de água adsorvida no átomo de cobre na superfície (001)-S reconstruída. O comprimento de ligação Cu-O foi estimado em 2,82 Å. Do ponto de vista da estrutura da superfície, observou-se apenas uma mudança significativa com a adsorção de água. Um dissulfeto teve seu comprimento de ligação diminuído de 2,23 Å, na superfície reconstruída, para 2,15 Å na superfície hidratada. O encurtamento da ligação ocorre, mais uma vez, devido à repulsão entre o par de elétrons não ligante da água com o átomo de enxofre que forma o dissulfeto. As outras ligações S-S não foram modificadas significativamente.

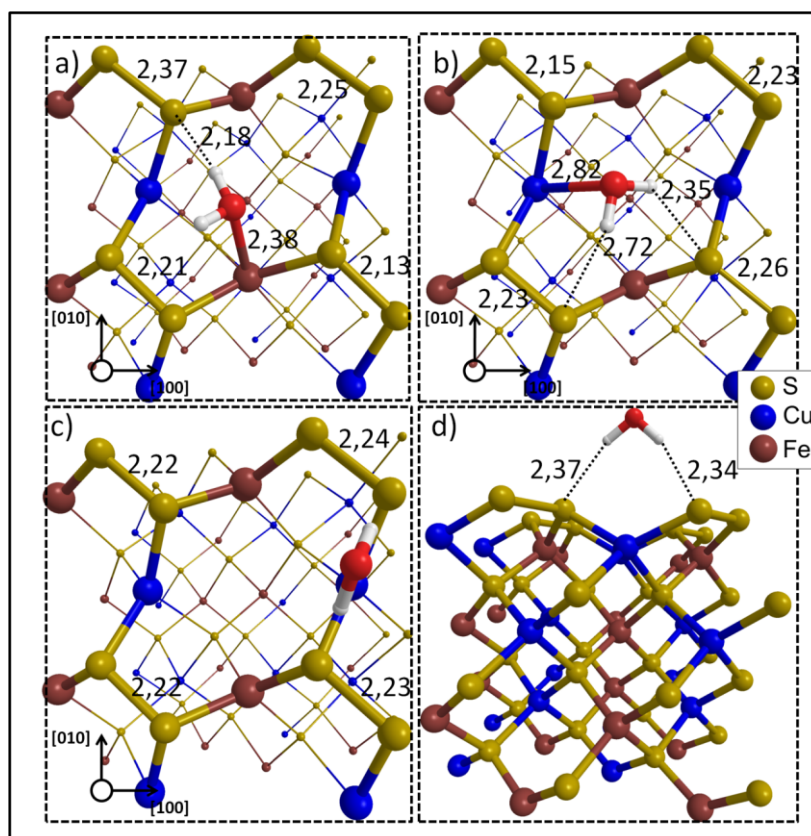


Figura 4.3: a), b) e c) Vista superior das estruturas mais estáveis obtidas para água adsorvida na superfície (001)-S nos átomos de ferro, cobre e enxofre, respectivamente. d) Visão lateral para a água adsorvida na superfície (001)-S no átomo de enxofre. As distâncias estão em Angstroms.

A ligação de hidrogênio da água com o enxofre do dissulfeto não foi observada para a água adsorvida no cobre. A distância entre o hidrogênio e o átomo de enxofre foi calculada como sendo 2,35 Å, como mostrado na Figura 4.3b e o ângulo \angle_{S-H-O} é de 127°, muito distante do que é considerado característico para uma ligação de hidrogênio.^[19] O outro átomo de hidrogênio está a uma distância do enxofre de 2,72 Å, como mostrado na Figura 4.3b e o ângulo \angle_{S-H-O} foi avaliado como sendo 142°.

A adsorção da molécula de água no dissulfeto, através de uma ligação covalente entre o oxigênio da água e o enxofre, não é esperada, visto a grande diferença de energia entre os orbitais de fronteira dos dois átomos.^[9] No entanto, a adsorção física da molécula de água no S-S, através de ligações de hidrogênio, é possível. Diversas estruturas com a molécula de água adsorvida quimicamente através de uma ligação covalente oxigênio-enxofre foram tentadas e todas

convergir, como esperado, para estruturas nas quais a adsorção da água se dava por ligações de hidrogênio. Diferentes modos de interação entre a água e o dímero de enxofre foram tentados e a mais estável é a apresentada nas Figuras 4.3c e 4.3d. Neste modo de adsorção, a molécula de água interage por ligações de hidrogênio com dois átomos de enxofre pertencentes a dois dissulfetos distintos (Figura 4.3d). A distância entre o hidrogênio da água e os átomos de enxofre é 2,34 e 2,37 Å, como pode ser visto na Figura 4.3d. O ângulo \angle_{S-H-O} é de 161° e 167°. Na Figura 4.3c é possível verificar que a adsorção física da molécula de água, através de ligações de hidrogênio com os átomos de enxofre, pouco influenciam na geometria dos dissulfetos, uma vez que o comprimento de ligação desses é muito próximo aos correspondentes, na superfície reconstruída.

A energia de adsorção foi calculada através da eq. (4.2).

$$\Delta E_{ads} = \frac{1}{n} [E_{sup + nH_2O} - E_{sup} - nE_{H_2O}] \quad (4.2)$$

Na eq. (4.2), ΔE_{ads} é a energia de adsorção, n é o número de moléculas de água adsorvida na superfície, $E_{sup + nH_2O}$ é a energia total da superfície com n moléculas de água adsorvidas, E_{sup} é a energia total da superfície reconstruída e E_{H_2O} é a energia total de uma molécula de água calculada em uma caixa idêntica à utilizada no cálculo da superfície. A energia de adsorção para todos os sítios avaliados e discutidos previamente são apresentadas na Tabela 4.4.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.4, o sítio mais estável para a adsorção molecular da água na superfície (001)-S da calcopirita é o átomo de Fe, no qual a água se adsorve com energia de adsorção de $-22,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. A adsorção da molécula de água no átomo de cobre foi avaliada como sendo cerca de 6 kcal mol^{-1} menos favorável do que a adsorção no Fe. A adsorção física da água, através de ligações de hidrogênio com os átomos de enxofre, possui energia de adsorção de $-13,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, relativas a duas ligações de hidrogênio entre a água e dois grupos dissulfetos.

Stirling e colaboradores^[9] usaram DFT dentro da metodologia de ondas planas para avaliar a adsorção de água na superfície (100) da pirita. Eles mostraram que a água adsorve quimicamente na superfície da pirita no átomo de ferro através da sobreposição dos orbitais dz^2 do ferro com o orbital sp^3 do oxigênio da água. A ligação Fe-O tem comprimento calculado de 2,124 Å e a

energia de adsorção é de $-13 \text{ kcal mol}^{-1}$, cerca de 10 kcal mol^{-1} menor, em módulo, do que a adsorção da molécula de água no átomo de Fe da superfície da calcopirita. Uma possível explicação para essa diferença nos valores da energia de adsorção da água na pirita e na calcopirita pode ser dada em termos das diferenças das ligações de hidrogênio das águas adsorvidas com os grupos dissulfetos. No trabalho de Stirling e colaboradores,^[9] eles obtiveram distâncias de $2,363 - 2,698 \text{ \AA}$ para a interação $S \cdots H$ enquanto que neste trabalho a distância $S \cdots H$ é de $2,18 \text{ \AA}$, sugerindo uma ligação de hidrogênio mais forte.

Tabela 4.4: Energia de adsorção^a da água nas superfícies (001)-S .

Adsorção molecular (1 molécula de água)		
Sítio de adsorção	ΔE_{ads}	Figura
Fe	-22,8	4.3a
Cu	-17,0	4.3b
S	-13,4	4.3c e 4.3d
Adsorção Molecular (4 moléculas de água)		
Sítio de adsorção	ΔE_{ads}	Figura
Fe (moléculas de água simétricas)	-21,0	4.5a e 4.5b
Fe (moléculas de água próximas)	-24,8	4.6a e 4.6b
Adsorção de água (mecanismo dissociativo)		
Sítio de adsorção	ΔE_{ads}	Figura
Fe ^b	~ -8	-
Cu	-1,68	4.7

a) Os valores estão em kcal mol^{-1} . b) A energia de adsorção varia de $-8,97$ a $-1,08 \text{ kcal mol}^{-1}$ de acordo com o sítio de adsorção do H^+ . Mais detalhes na Tabela 4.5.

Na superfície (001)-S da calcopirita, o átomo de ferro está coordenado, tetraedricamente, a quatro átomos de enxofre, sendo dois deles do sólido e mais dois deles dos grupos dissulfetos que se formam na superfície. Os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} do ferro estão envolvidos nas ligações com os átomos de enxofres formando o tetraedro, desta forma a ligação do ferro com a água deve envolver os orbitais $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2} do ferro. Análise da densidade de estados projetada nos orbitais moleculares apontam que a adsorção da água no átomo de ferro ocorre através da sobreposição de orbitais sp^3 da água com orbitais d_{z^2} do ferro. Esse resultado está em acordo com os cálculos de Stirling e colaboradores em seu estudo de adsorção de água na superfície (100) da pirita.^[9]

Com o intuito de explicar o porquê da molécula de água se adsorver preferencialmente no átomo de ferro da superfície (001)-S da calcopirita, o DOS projetado sobre os átomos superficiais foi analisado. Na Figura 4.4a é possível

ver que a maior parte dos estados eletrônicos desocupados próximos à energia de Fermi estão localizados no átomo de ferro, o que está de acordo com os resultados apresentados no capítulo 3 desta tese. Neste caso, o ferro é o centro mais eletrofilico e irá receber, preferencialmente, o par de elétrons da água. Na Figura 4.4b é apresentado a integral dos estados eletrônicos no intervalo E_F a $E_F + 1,0$ eV. É possível visualizar, como discutido previamente, que os estados eletrônicos neste intervalo estão concentrados nos átomos de Fe.

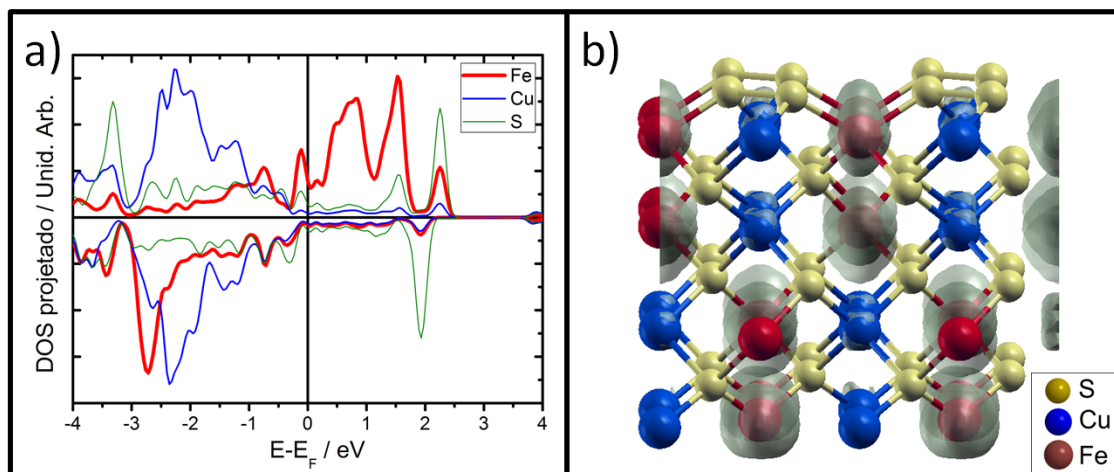


Figura 4.4: a) Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos superficiais da superfície (001)-S da calcopirita. b) Integral dos estados eletrônicos no intervalo de E_F a $E_F + 1,0$ eV.

Uma vez determinado que o átomo de ferro é o sítio mais favorável para a adsorção de água, investigou-se, também, o total recobrimento da superfície por moléculas de água. Como a supercélula usada para simular a superfície (001)-S da calcopirita é composta por quatro células unitárias, existem 4 átomos de ferro na superfície aptos a receber moléculas de água. Duas situações foram analisadas. Na primeira, a estrutura de partida para o processo de otimização foi proposta com as quatro moléculas de água mantendo a conformação mais estável, obtida na adsorção de uma molécula de água. Nesse caso, as moléculas de água possuem simetria translacional, ou seja, a partir de uma molécula de água chega-se exatamente à outra por apenas uma translação. Na segunda situação, as estruturas iniciais foram propostas com as moléculas de água coordenadas aos átomos de ferro, no entanto próximas uma das outras, sem simetria translacional.

Nas Figuras 4.5a e 4.5b são apresentadas a visão de topo e lateral da estrutura otimizada com as quatro moléculas de água na mesma orientação (primeira situação). Após o processo de otimização, as quatro moléculas de água permaneceram coordenadas ao ferro, com um comprimento de ligação variando de 2,43 a 2,47 Å (Fig. 4.5a). Na superfície totalmente coberta por água, todas as ligações de dissulfeto diminuem de 2,23 Å (na superfície relaxada) para 2,17 Å.

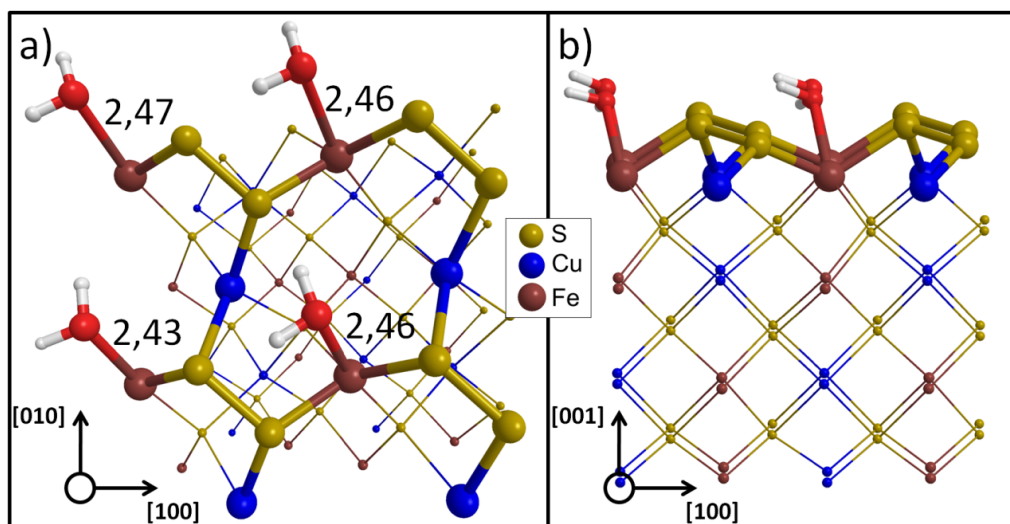


Figura 4.5: a) Vista superior e b) visão lateral da superfície (001)-S reconstruída totalmente recoberta por moléculas de água, estando estas com a mesma conformação. Distâncias em Angstroms.

A energia de adsorção por molécula de água foi calculada através da eq. (4.2) e é igual a $-21,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, para uma monocamada com as moléculas de água simetricamente orientadas. Comparando com os dados da Tabela 4.4, quando apenas uma molécula de água é adsorvida no átomo de ferro, a energia de adsorção é cerca de 2 kcal mol^{-1} mais baixa. Acredita-se que a diferença de energia entre a adsorção de uma molécula de água e para a monocamada possa ser atribuída à compressão das ligações S-S. Quando apenas uma molécula de água é adsorvida na superfície, apenas uma das quatro ligações de dissulfeto é comprimida (Figura 4.3a), no entanto, quando quatro moléculas de água estão adsorvidas na superfície, todos os dissulfetos são encurtados devido à repulsão com os pares de elétrons não ligantes das moléculas de água. Isto deve provocar um aumento de energia do sistema fazendo com que a adsorção de quatro

moléculas de água seja ligeiramente menos favorecida do que a adsorção de uma molécula de água.

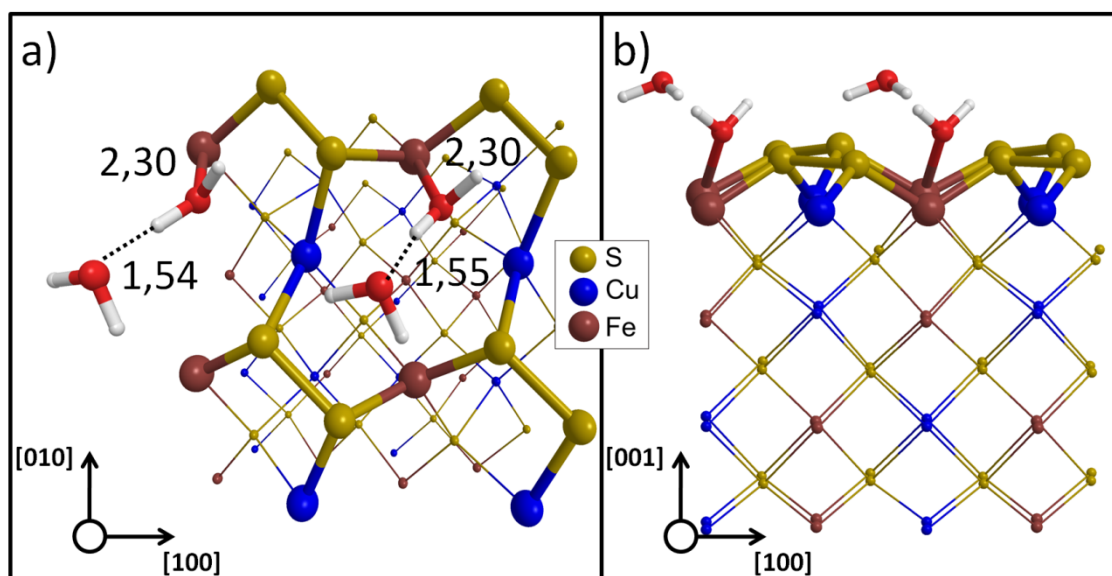


Figura 4.6: a) Vista de topo e b) visão lateral da superfície (001)-S reconstruída totalmente recoberta por moléculas de água, estando estas próximas uma das outras. Distâncias em Angstroms.

Nas Figuras 4.6a e 4.6b são apresentadas a visão de topo e lateral, respectivamente, da estrutura mais estável obtida da superfície (001)-S da calcopirita totalmente coberta por água, mas com as moléculas de água próximas umas as outras. A estrutura otimizada apresentada na Figura 4.6a havia sido proposta com as quatro moléculas de água coordenadas pelo oxigênio ao átomo de ferro. No entanto, após o processo de otimização, duas moléculas de água deixaram de fazer ligações covalentes com o ferro e passaram a fazer ligações de hidrogênio com duas outras moléculas de água que continuam coordenadas ao ferro. O comprimento dessa ligação de hidrogênio foi avaliado como sendo aproximadamente 1,55 Å, sugerindo uma ligação de hidrogênio forte. As moléculas de água que permaneceram coordenadas estão ligadas ao ferro a uma distância Fe-O de 2,30 Å. Neste caso, apenas as duas ligações de dissulfeto vizinhas aos átomos de ferro que possuem as moléculas de água adsorvidas tiveram um encurtamento do comprimento de ligação. As ligações foram encurtadas em 0,1 Å, em comparação com a superfície reconstruída, passando

para 2,14 Å. Por outro lado, as outras duas ligações dissulfeto sofrem um aumento de 0,1 Å, passando para o valor de aproximadamente 2,32 Å.

A energia de adsorção por molécula de água foi novamente calculada através da eq. (4.2) e é de $-24,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabela 4.4), sendo cerca de 4 kcal mol^{-1} mais baixa em energia do que quando as quatro moléculas de água são adsorvidas de forma simétrica. Os resultados discutidos acima são bastante interessantes, pois apontam para a formação de uma forte ligação de hidrogênio entre as moléculas de água adsorvidas com outras moléculas de água. Uma possível explicação para esta forte ligação de hidrogênio seria uma polarização da molécula de água adsorvida pelo átomo de ferro. Desta forma, o átomo de hidrogênio da água adsorvida possuiria um grande polo parcial positivo, resultando em uma ligação de hidrogênio mais forte. Contudo, devem ser realizados no intuito de se compreender melhor essa interação.

Além da adsorção da água na sua forma molecular, como discutido acima, é possível também que a água se adsorva através de um mecanismo dissociativo. No mecanismo dissociativo, a molécula água se fragmenta em H^+ e OH^- e cada um dos fragmentos se adsorve em sítios distintos. Esse modo de adsorção da água é relatado na literatura para superfícies de óxidos como, por exemplo, TiO_2 ,^[22-24] SiO_2 ^[22] e Fe_3O_4 .^[25] No entanto, um mecanismo dissociativo de adsorção da água não é esperado para sulfetos minerais, visto que uma forte ligação O-H deve ser quebrada, na molécula de água, para a formação de uma ligação S-H que, em geral, é mais fraca.^[9] Stirling e colaboradores^[9] investigaram esse tipo de mecanismo de adsorção da água na superfície (100) da pirita. Nesse trabalho, eles consideraram que o ânion OH^- era adsorvido no átomo de Fe da superfície da pirita enquanto que o H^+ era adsorvido no dímero de enxofre. Cálculos ao nível DFT/ondas planas^[9] apontam que a adsorção da água através de um mecanismo dissociativo não é favorável por cerca de 19 kcal mol^{-1} . Nesta tese, a adsorção da água através de um mecanismo dissociativo foi investigada. Para o ânion OH^- . Duas possibilidades foram analisadas, a adsorção no átomo de cobre ou a adsorção no átomo de ferro. Para o H^+ , considerou-se sempre a adsorção em um enxofre do dissulfeto.

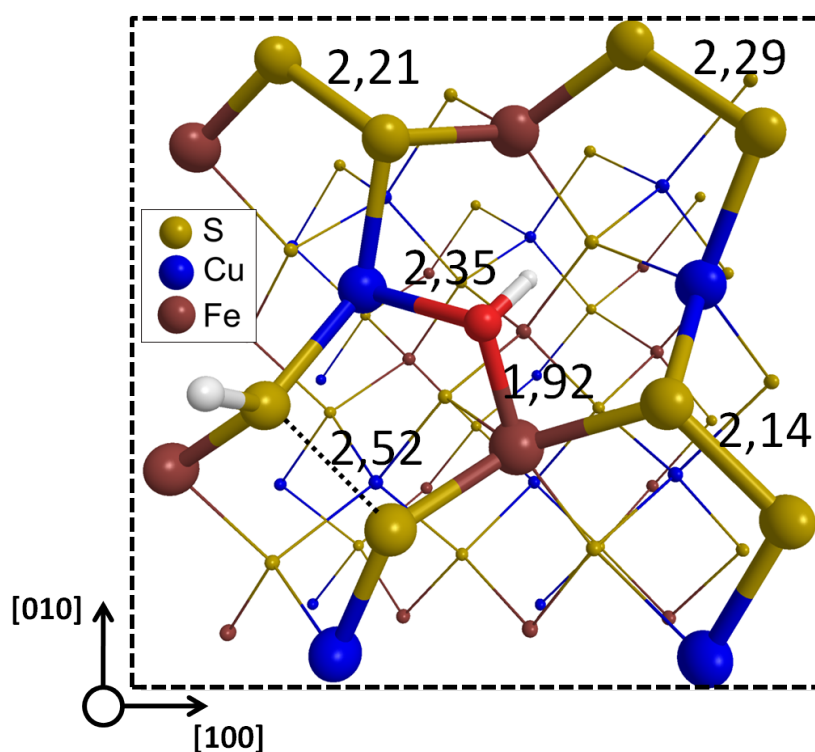


Figura 4.7: Vista superior da estrutura mais estável da adsorção da água em um mecanismo dissociativo com o OH⁻ adsorvido no átomo de cobre e o H⁺ no dímero de enxofre. Distâncias em Angstroms.

Considerando, inicialmente, a adsorção do OH⁻ no átomo de cobre, obtém-se um valor da energia de adsorção de $-1,68 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esse valor é muito pequeno, se comparado com as energias de adsorção da água no mecanismo não dissociativo. Na Figura 4.7 é apresentada a estrutura mais estável obtida com o ânion OH⁻ adsorvido no átomo de cobre. A estrutura inicial havia sido proposta com o OH⁻ coordenado apenas ao átomo de cobre, no entanto, durante o processo de otimização, o grupo OH⁻ migra em direção ao átomo de Fe, devido ao seu maior caráter eletrofílico, formando um hidróxido bimetálico. Os comprimentos de ligação Cu-O e Fe-O foram avaliados como sendo 2,35 e 1,92 Å, respectivamente.

Uma vez que o átomo de ferro é o sítio mais eletrofílico da superfície (001)-S da calcopirita, a adsorção da água através de um mecanismo dissociativo, com o OH⁻ adsorvido no ferro, foi investigada em detalhes. Na Figura 4.8a, todos os distintos sítios de adsorção para o próton são apresentados. Todas as possibilidades foram testadas e os resultados são apresentados na Tabela 4.5.

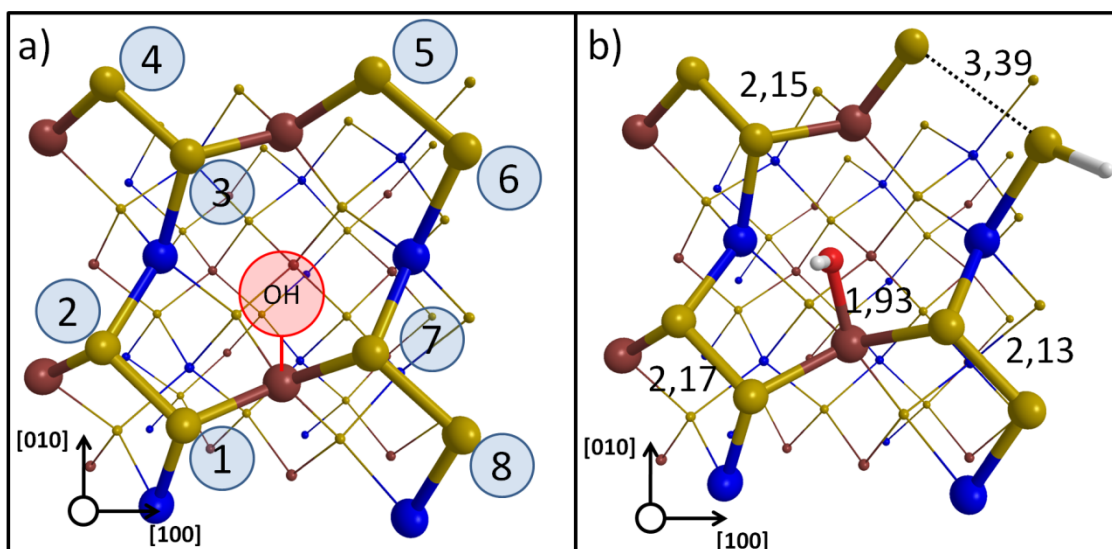


Figura 4.8: a) Esquema representativo dos possíveis sítios de adsorção do H^+ considerando o OH^- adsorvido no átomo de Fe. b) Vista superior da estrutura mais estável para a adsorção da água em um mecanismo dissociativo. Distâncias em Angstroms.

Tabela 4.5: Energia de adsorção^a e parâmetros geométricos^b para a adsorção da água através de um mecanismo dissociativo considerando o OH^- adsorvido no átomo de ferro e os distintos sítios de adsorção do H^+ .

Sítio de adsorção do H^+ ^c	ΔE_{ads}	d_{O-Fe}	$d_{(H)S-S}$
1	-6,57	1,94	3,45
2	-7,54	1,93	3,42
3	-	-	-
4	-5,77	1,91	3,42
5	-8,97	1,94	3,45
6	-8,97	1,94	3,39
7	-1,88	2,00	2,18
8	-1,08	2,18	2,53

a) As energias estão em kcal mol⁻¹. b) Os parâmetros geométricos estão em Angstroms. c) Ver Figura 3.8a.

A estrutura mais estável (Figura 4.8b) foi obtida considerando os prótons adsorvidos no dissulfeto que contém os sítios 5 e 6, conforme a numeração adotada na Figura 4.8a. Nesses casos, a energia de adsorção foi avaliada como sendo $-8,97 \text{ kcal mol}^{-1}$ e o comprimento de ligação Fe-O foi calculado como sendo $1,94 \text{ \AA}$. Com o próton adsorvido nos sítios 1, 2 e 4, a energia de adsorção foi calculada como sendo $-6,57$; $-7,54$ e $-5,77 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Para os sítios 7 e 8, a energia de adsorção é aproximadamente zero, como indicado na Tabela 4.5. No sítio 3, não foi possível analisar o mecanismo dissociativo, visto que, nesse sítio, o próton fica muito próximo do hidróxido de modo que, durante

o processo de otimização da geometria, o próton migra para o hidróxido formando a molécula de água.

Os comprimentos das ligações Fe-O foram avaliados em todos os casos e são apresentados na Tabela 4.5. Para os sítios com as menores energia de adsorção, o comprimento da ligação Fe-O é cerca de 1,94 Å, enquanto que, para os de maior energia de adsorção (prótons adsorvido nos sítios 7 e 8) o comprimento da ligação Fe-O é maior do que 2,00 Å.

Os efeitos da protonação no dímero de enxofre também foram avaliados e os resultados também estão apresentados na Tabela 4.5. Esse é um ponto bastante interessante, visto que o processo de lixiviação da calcopirita por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ é feito em meio bastante ácido, para se evitar a precipitação de jarosita.^[2] Dados de eletroforese indicam que em pH abaixo de 1,8 a superfície da calcopirita é carregada positivamente.^[26] No caso da superfície (001)-S, isso significa que os dissulfetos de enxofre estarão protonados. Os resultados na Tabela 4.5 indicam que a protonação do dímero de enxofre leva ao aumento em seu comprimento de ligação para valores maiores do que 2,53 Å. Em alguns casos, a protonação pode resultar na quebra da ligação S-S como, por exemplo, quando a adsorção do próton ocorre nos sítios 1 e 2, nos quais a distância S-S passa ser superior a 3,40 Å. Clara exceção ao aumento da distância S-S é quando o próton é adsorvido no sítio 7. Nesse caso, existe o par de elétrons não ligante do hidróxido repelindo um dos átomos de enxofre mantendo a ligação S-S praticamente inalterada.

4.3.d Adsorção de água na superfície (001)-M

A adsorção de água na superfície (001) terminada em metais também foi explorada. Como discutido previamente na seção 4.3.b, e, em mais detalhes, na seção 3.3.a, a superfície (001)-M se reconstrói através da formação de diversas ligações metal-metal formando unidades retangulares. Os átomos de enxofre passam a ocupar posições alternadas acima e abaixo do plano dos metais, como pode ser visto na Figura 4.2a.

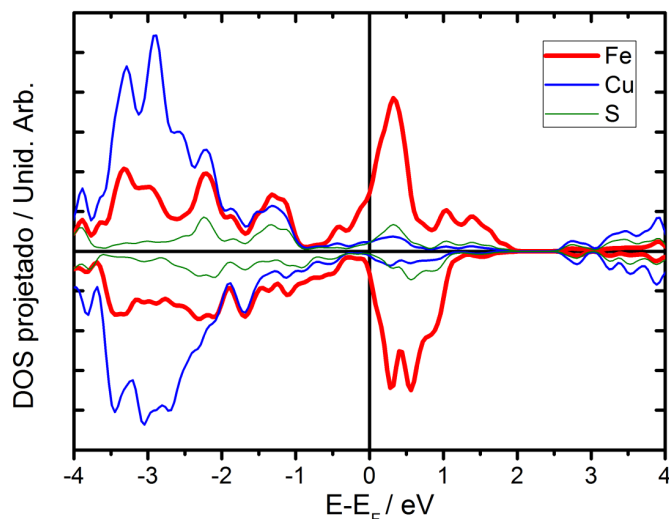


Figura 4.9: Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos superficiais da superfície (001)-M reconstruída.

O DOS projetado sobre os átomos da superfície (001)-M, mostrado na Figura 4.9, mostra a presença de estados eletrônicos desocupados, próximos ao nível de Fermi, localizados sobre os átomos de ferro da superfície (001)-M. Avaliou-se, assim, a possibilidade da adsorção de uma molécula de água sobre um átomo de ferro que forma uma unidade retangular sem a presença de um enxofre na parte superior.

Diversas conformações para a molécula de água coordenada ao ferro foram tentadas. No entanto, em todas as tentativas, a molécula de água migra, adsorvendo-se, fisicamente, nos átomos de enxofre que estão na posição acima do plano dos metais. Na Figura 4.10, a estrutura mais estável obtida é apresentada. A energia de adsorção foi avaliada através da eq. (4.2) como sendo $-14,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Apesar do DOS projetado indicar estados eletrônicos desocupados, na região da energia de Fermi, concentrados sobre os átomos de ferro da superfície, não foi possível adsorver uma molécula de água na mesma. Acredita-se que a principal razão para isso seja o impedimento estérico provocado pelos átomos de enxofre. Como discutido na seção 3.4.a, a superfície (001)-M reconstrói-se formando um plano com átomos metálicos. Esse plano possui, como unidade básica, retângulos contendo ligações metal-metal. Os átomos de enxofre ocupam, de forma alternada, posições centrais acima e abaixo do plano dos retângulos. Um retângulo de metais que não possui um átomo de enxofre na posição acima

do seu plano possui, como vizinho, quatro retângulos com átomos enxofres na posição superior. Esses átomos de enxofre, que são bastante volumosos, vão provocar uma repulsão estérea, não permitindo a adsorção da água na sua forma molecular.

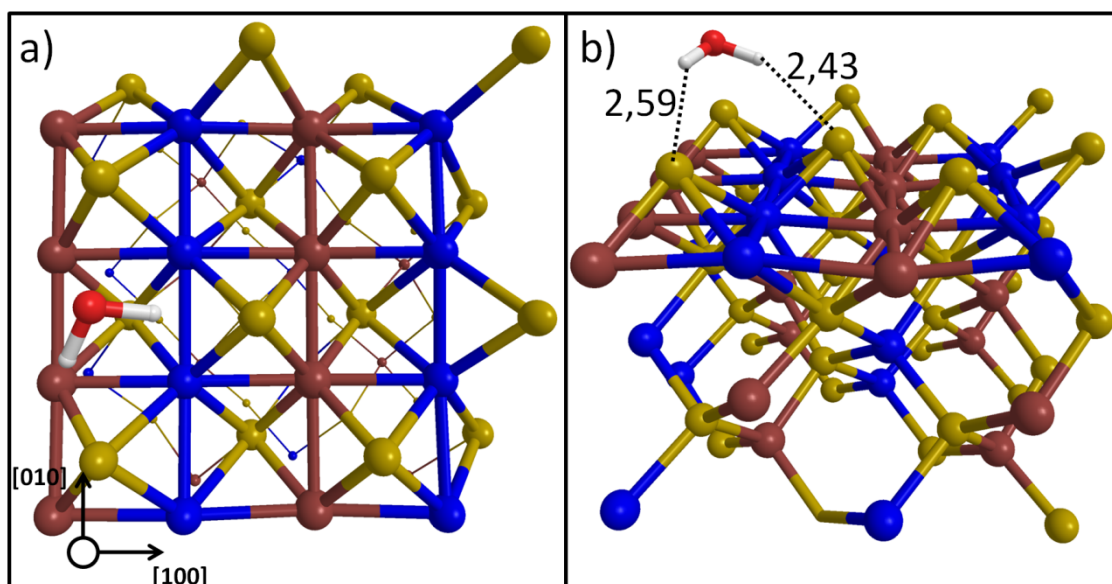


Figura 4.10 a) Vista superior e b) visão lateral da estrutura mais estável de molécula de água adsorvida fisicamente na superfície (001)-M. Distâncias em Angstroms.

A adsorção da água, em um mecanismo dissociativo, também foi avaliada na superfície (001)-M reconstruída e os resultados estão apresentados na Tabela 4.4. Considerando que o ânion OH^- adsorve-se no átomo de ferro, o centro mais eletrofílico da superfície (001)-M, existem duas possibilidades, na supercélula usada neste trabalho, para adsorver o próton. A primeira possibilidade é que o próton seja adsorvido em um átomo de enxofre vizinho ao átomo de ferro que adsorve o ânion OH^- . Na segunda situação, o H^+ é adsorvido em um átomo de enxofre distante do ferro no qual o OH^- está adsorvido. Ambas as possibilidades foram avaliadas e as estruturas mais estáveis são apresentados nas Figuras 4.11a e 4.11b

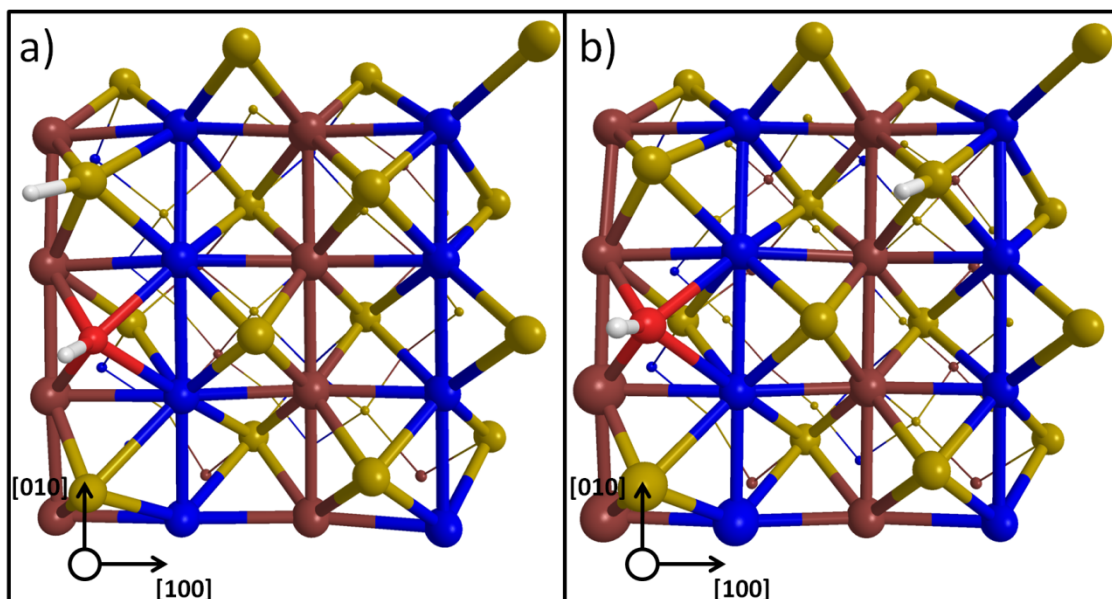


Figura 4.11: a) Estrutura mais estável da adsorção da água através de um mecanismo dissociativo na superfície (001)-M com o OH⁻ adsorvido ao retângulo de metais e o H⁺ em um átomo de enxofre próximo. b) Estrutura mais estável da adsorção da água através de um mecanismo dissociativo na superfície (001)-M com o OH⁻ adsorvido ao retângulo de metais e o H⁺ em um átomo de enxofre distante.

Tabela 4.6: Energia de adsorção^a da água nas superfícies (001)-M.

Adsorção de água (mecanismo dissociativo)		
Sítio de adsorção do H ⁺	ΔE_{ads}	Figura
S(próximo)	33,9	4.11a
S (distante)	31,0	4.11b

a) Os valores estão em kcal mol⁻¹.

A energia de adsorção foi avaliada como sendo 33,9 kcal mol⁻¹ quando o próton é adsorvido em um átomo de enxofre próximo (Figura 4.11a) e 31,0 kcal mol⁻¹ quando o próton é adsorvido em um átomo de enxofre distante (Figura 4.11b), como mostrado na Tabela 4.6. Em ambos os casos a energia de adsorção é positiva, indicando que a adsorção de uma molécula de água através de um mecanismo dissociativo (001)-M não é esperada. Acredita-se que isso pode ser explicado com base na reconstrução da superfície (001)-M. Como discutido na seção 3.3.a a superfície reconstrói-se formando retângulos, com os átomos metálicos fazendo ligações δ entre eles, e com os átomos de enxofre em posições alternadas acima e abaixo do plano dos metais. A adsorção do OH⁻ e do H⁺ quebra a regularidade desse plano dos metais levando a um desvio no plano formado pelos metais. Com esse desvio, a sobreposição dos orbitais *d*, dos

metais, não será tão eficiente, fazendo com que a ligação metal-metal seja enfraquecida. O enfraquecimento das ligações metal-metal deve ser a principal razão para que a adsorção da água através de um mecanismo dissociativo não ocorra na superfície (001)-M.

4.4 Considerações Finais

O foco deste capítulo foi investigar a interação da água com a superfície reconstruída da calcopirita. A adsorção da água, na forma molecular, na superfície terminada em enxofre é favorecida energeticamente, sendo que a adsorção ocorre, preferencialmente, no átomo de ferro na superfície. Contudo, os cálculos mostraram que nem todos os sítios de Fe na superfície terão moléculas de água coordenadas. A adsorção da molécula de água sobre o ferro leva à sua polarização, favorecendo e fortalecendo as ligações de hidrogênio com outras moléculas de água. Essa forte ligação entre as moléculas de água pode afetar a dinâmica da solução na interface com o mineral e diminuir a difusão dos agentes lixiviantes até a superfície. No entanto, cálculos adicionais são necessários para verificar a força e extensão dessa polarização das moléculas de água sobre a superfície. Outro ponto importante é que a presença da molécula de água adsorvida na superfície do mineral afeta, também, geometricamente os grupos dissulfetos, provocando um encurtamento da ligação S-S.

Diferentemente do observado para pirita, a adsorção da água em um mecanismo dissociativo é favorável na calcopirita. Contudo, a energia de adsorção é significativamente menor do que no mecanismo molecular. A adsorção do H^+ nos grupos dissulfetos leva à quebra da ligação S-S.

A superfície terminada em metais, reconstruída, não favorece a adsorção química das moléculas de água. Nesse caso, observou-se apenas a formação de ligações de hidrogênio com os enxofres presentes na superfície.

4.5 Referências

- [1] E. M. Cordoba, J. A. Munoz, M. L. Blazquez, F. Gonzalez, A. Ballester, Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion. Part I: General Aspects, *Hydrometallurgy* **2008**, *93*, 81-87.
- [2] C. Klauber, A Critical Review of the Surface Chemistry of Acidic Ferric Sulphate Dissolution of Chalcopyrite with Regards to Hindered Dissolution, *Int. J. Miner. Process.* **2008**, *86*, 1-17.
- [3] S. L. Harmer, J. E. Thomas, D. Fornasiero, A. R. Gerson, The Evolution of Surface Layers Formed During Chalcopyrite Leaching, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 4392-4402.
- [4] J. R. Gardner, R. Woods, Electrochemical Investigation of the Natural Flotability of Chalcopyrite, *Int. J. Miner. Process.* **1979**, *6*, 1-16.
- [5] L. Arnadottir, E. M. Stuve, H. Jonsson, Adsorption of Water Monomer and Clusters on Platinum (111) Terrace and Related Steps and Kinks I. Configurations, Energies, and Hydrogen Bonding, *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 1978-1986.
- [6] R. Erdogan, O. Ozbek, I. Onal, A periodic DFT Study of Water and Ammonia Adsorption on Anatase TiO₂ (001) Slab, *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 1029-1033.
- [7] P. Hejduk, M. Szalaniec, M. Witko, Molecular and Dissociative Adsorption of Water at Low-Index V₂O₅ Surfaces: DFT Studies Using Cluster Surface Models, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *325*, 98-104.
- [8] V. Ivanistsev, R. R. Nazmutdinov, E. Lust, Density Functional Theory Study of the Water Adsorption at Bi(111) Electrode Surface, *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 1919-1927.
- [9] A. Stirling, M. Bernasconi, M. Parrinello, Ab initio Simulation of Water Interaction with the (100) Surface of Pyrite, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8917-8926.
- [10] A. Stirling, M. Bernasconi, M. Parrinello, Ab initio simulation of H₂S adsorption on the (100) surface of pyrite, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4934-4939.
- [11] P. Zhang, W. T. Zheng, Q. Jiang, Behaviors of Monomer H₂O on the Cu(111) Surface under Surface Charges, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19331-19337.
- [12] C. Klauber, Fracture-induced Reconstruction of a Chalcopyrite (CuFeS₂) Surface (vol 35, pg 415, 2003), *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 770-770.
- [13] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, The SIESTA Method for ab initio Order-N Materials Simulation, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745-2779.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [15] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient Pseudopotentials for Plane-Waves Calculations, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993-2006.
- [16] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, Numerical Atomic Orbitals for Linear-Scaling Calculations, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*.
- [17] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188-5192.
- [18] S. R. Hall, J. M. Stewart, Crystal-Structure Refinement of Chalcopyrite, CuFeS₂, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1973**, *B 29*, 579-585.

- [19] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Claderon Press, Oxford, **2006**.
- [20] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502-395521.
- [21] R. G. Acres, S. L. Harmer, D. A. Beattie, Synchrotron XPS Studies of Solution Exposed Chalcopyrite, Bornite, and Heterogeneous Chalcopyrite with Bornite, *Int. J. Miner. Process.* **2010**, *94*, 43-51.
- [22] A. V. Bandura, J. D. Kubicki, J. O. Sofo, Comparisons of Multilayer H₂O Adsorption onto the (110) Surfaces of Alpha-TiO₂ and SnO₂ as Calculated with Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11616-11624.
- [23] W. Liu, J.-g. Wang, W. Li, X. Guo, L. Lu, X. Lu, X. Feng, C. Liu, Z. Yang, A Shortcut for Wvaluating Activities of TiO₂ Facets: Water Dissociative Chemisorption on TiO₂-B (100) and (001), *PCCP* **2010**, *12*, 8721-8727.
- [24] M. Sumita, C. P. Hu, Y. Tateyama, Interface Water on TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces: First-Principles Study with TiO₂ Slabs Dipped in Bulk Water, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18529-18537.
- [25] C. Zhou, Q. Zhang, L. Chen, B. Han, G. Ni, J. Wu, D. Garg, H. Cheng, Density Functional Theory Study of Water Dissociative Chemisorption on the Fe₃O₄(111) Surface, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21405-21410.
- [26] J. Bebie, M. A. A. Schoonen, M. Fuhrmann, D. R. Strongin, Surface Charge Development on Transition Metal Sulfides: An Electrokinetic Study, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, *62*, 633-642.

Capítulo 5: Adsorção de Ácido Sulfúrico e Ácido Clorídrico na Superfície (001)-S da Calcopiritaⁱ

5.1 Introdução

Apesar da molécula de água ser a espécie química mais abundante tanto no processo hidrometalúrgico de obtenção de cobre, quanto na drenagem ácida de minas, outras moléculas, presentes nas soluções em concentrações altas, também podem interagir com a superfície. Na lixiviação da calcopirita, a concentração de cloreto e sulfato são relativamente altas. Eles são utilizados, na forma ácida, para ajustar o pH da solução, e também como contra íon do agente lixiviante, normalmente o íon Fe(III).^[1-3]

Sabe-se, experimentalmente, que a lixiviação em meio clorídrico é mais eficiente do que em meio sulfúrico, resultando em maiores taxas de obtenção de cobre.^[3-4] Ainda não está bem estabelecido as razões desse fenômeno, mas dados de microscopia apontam para a presença de uma camada de enxofre elementar mais porosa sobre a superfície da calcopirita, quando a lixiviação é feita na presença de Cl⁻.^[4] Esse enxofre poroso não isolaria a superfície da calcopirita da solução lixiviante. No entanto, apesar de ser mais eficiente, Klauber, em 2008,^[5] discute que o uso de meio clorídrico não é interessante do ponto de vista industrial. Além de ser mais caro, o cloreto se coordena facilmente a diversas espécies químicas, o que exige uma etapa posterior de purificação. O maior poder de corrosão do ácido clorídrico também é um empecilho para sua utilização industrial, visto que ele destrói os equipamentos e as tubulações.^[5]

ⁱ Os resultados relativos a este capítulo foram publicados no *International Journal of Quantum Chemistry*, **2012**, 112, 3216-3222, de autoria de Guilherme F. de Lima, Cláudio de Oliveira, Heitor A. de Abreu e Hélio A. Duarte.

Desta forma, compreender o comportamento dos íons cloreto e sulfato, frente à superfície da calcopirita, é de fundamental importância para se analisar a reatividade da mesma. O objetivo deste capítulo é investigar como esses íons interagem com a superfície da calcopirita e propor um modelo da interface calcopirita/solução lixiviante.

5.2 Detalhes Computacionais

O estudo da adsorção dos ácidos clorídrico e sulfúrico, na superfície (001)-S da calcopirita, seguiu a mesma metodologia adotada no estudo da adsorção de água, discutido no capítulo 4 desta tese. Todos os cálculos foram realizados no programa SIESTA.^[6]

Utilizou-se o funcional PBE^[7] e, para os átomos de H, O, S, Fe e Cu, empregou-se os mesmos pseudopotenciais e conjunto de funções de base desenvolvidos anteriormente (capítulo 4). Para o átomo de cloro, o método de Troullier e Martins^[8] foi novamente utilizado para a criação de um pseudopotencial *ultrasoft*, considerando-se a configuração de valência $3s^2 2p^5 3d^0$. Os elétrons de valência foram expandidos em um conjunto de funções de base numérica, criado seguindo o esquema proposto por Junquera e colaboradores.^[9]

A superfície (001)-S da calcopirita foi simulada utilizando o mesmo modelo de *slab*, adotado no estudo de adsorção de água (seção 4.2). A malha de pontos \mathbf{k} , raio de corte da malha de expansão da densidade eletrônica e demais parâmetros são os mesmos utilizados anteriormente, apresentados na seção 4.2.

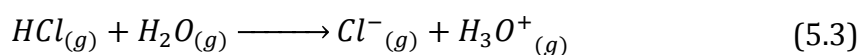
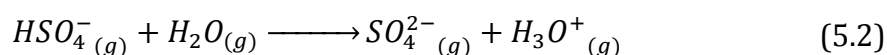
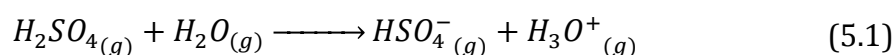
5.3 Resultados e Discussão

5.3.a Validação do Pseudopotencial e do Conjunto de Funções de Base

Na seção 4.3.a, apresentou-se a validação do conjunto de funções de base numéricas e pseudopotenciais desenvolvidos para os átomos de H, O, S, Fe e Cu. Naquela ocasião, mostrou-se que as bases e pseudopotenciais descreviam, com ótima exatidão, os parâmetros geométricos e cristalinos da calcopirita. Além do mais, reproduziu-se, com essa metodologia, a mesma reconstrução obtida utilizando-se ondas planas (seção 4.3.b). Para os átomos de H e O, os parâmetros

desenvolvidos descrevem, satisfatoriamente, os parâmetros geométricos e vibracionais da molécula de água, como mostrado na Tabela 4.1.

Para modelar as moléculas dos ácidos, optou-se por utilizar o mesmo conjunto pseudopotencial/base para os átomos de H e O. Para o átomo de enxofre (do ácido sulfúrico) e cloro, testou-se uma série de conjunto de funções de base da qualidade *double-ζ* e *triple-ζ*, com polarização, variando o parâmetro de confinamento em 0,005 Ry, 0,01 Ry e 0,02 Ry. A validação foi realizada avaliando-se as energias de desprotonação dos ácidos, a 0 K, de acordo com as equações (5.1)-(5.3).



Para efeito de comparação, além dos cálculos realizados no SIESTA, foram feitos cálculos ao nível PBE e MP2, com o conjunto de funções 6-31++G** e 6-311++G**, ambos no programa Gaussian03.^[10]

Tomando como referência o cálculo ao nível MP2/6-311++G** , verifica-se que a base DZP com parâmetro de confinamento 0,005 Ry é a que melhor descreve o átomo de enxofre dos ácidos. Na primeira reação de desprotonação, eq. (5.1), por exemplo, os cálculos no SIESTA, com essa base, fornecem uma energia de 144,1 kcal mol⁻¹ (Tabela 5.1), em ótimo acordo com o valor obtido ao nível MP2/6-311++G** de 145,1 kcal mol⁻¹. Para a segunda desprotonação, o bom acordo é mantido, como mostrado na Tabela 5.1, sendo que a diferença entre os dois níveis de cálculo é menor do que 3 kcal mol⁻¹. Observa-se também um bom acordo, em relação aos cálculos MP2, para os cálculos realizados com o conjunto de bases TZP (0,01 Ry), contudo, o custo computacional do cálculo usando a base *triple-ζ* cresce substancialmente.

Para o átomo de cloro, o melhor conjunto de funções de base é o DZP com parâmetro de confinamento (0,01 Ry). O acordo desse nível, em relação aos cálculos MP2/6-311++G**, é de 10 kcal mol⁻¹, como indicado na Tabela 5.1. O uso de funções *triple-ζ*, não geram melhoras significativas.

Em suma, os conjuntos de funções de base utilizados para o estudo da adsorção do ácido sulfúrico e clorídrico na superfície (001)-S da calcopirita serão

do tipo DZP, com parâmetros de confinamento 0,02 Ry para os átomos de H, O, Fe e S, do sólido. Para o átomo de Cu, da calcopirita, e Cl a base é DZP (0,01 Ry) enquanto que para o enxofre do ácido sulfúrico a base é DZP (0,005 Ry).

Tabela 5.1: Variação da energia eletrônica^a nas reações de ionização dos ácidos H₂SO₄, HSO₄⁻ e HCl.

Nível de teoria ^b	ΔE		
	Reação (5.1)	Reação (5.2)	Reação (5.3)
Siesta/DZP(0,02 Ry)	151,7	289,6	181,9
Siesta/DZP(0,01 Ry)	148,3	285,4	161,1
Siesta/DZP(0,005 Ry)	144,1	279,5	145,3
Siesta/TZP(0,02 Ry)	151,4	289,1	181,4
Siesta/TZP(0,01 Ry)	147,7	284,4	160,0
PBE/6-31++G**	143,9	280,0	160,5
PBE/6-311++G**	144,0	281,5	162,4
MP2/6-31++G**	142,7	278,7	168,6
MP2/6-311++G**	145,1	282,6	171,1

a) As energias estão em kcal mol⁻¹. b) Os valores em parênteses correspondem ao parâmetro de confinamento usado para criar as bases numéricas do enxofre e do cloro.

5.3.b Adsorção de HCl

No processo de lixiviação ácida da calcopirita, uma possibilidade é a utilização de ácido clorídrico. À temperatura ambiente, estima-se que o HCl possui um pK_a de -7,^[11] o que, em termos práticos, significa que, em solução aquosa, o mesmo existe na forma dos íons Cl⁻ e H₃O⁺. Cloreto de ferro (III) também é utilizado na lixiviação com o intuito de aumentar o rendimento da mesma.

Nesta etapa do trabalho, estudou-se a adsorção do ácido clorídrico, na superfície (001)-S da calcopirita, com o intuito de elaborar uma visão da superfície do mineral na presença dos agentes lixiviantes. Considerou-se o íon cloreto adsorvido nos sítios ácidos da calcopirita, enquanto que os prótons foram adsorvidos nos grupos dissulfetos.

Na superfície (001)-S da calcopirita, dois sítios ácidos podem receber a densidade eletrônica do cloreto, os átomos de ferro e os de cobre. Estruturas considerando o Cl⁻ coordenados ao cobre não são mínimos na superfície de energia potencial. Assim, durante o processo de otimização, há uma migração do íon cloreto para os átomos de ferro na superfície da calcopirita. Esse resultado está de acordo com os obtidos para a adsorção de água, apresentados no capítulo

4 desta tese, que mostram que a molécula de água se coordena preferencialmente ao Fe. O fato de que os estados eletrônicos, desocupados, próximos da energia de Fermi estarem concentrados sobre os átomos de ferro (Figura 4.4a) corroboram essa observação. Sendo assim, os cálculos foram realizados considerando-se o cloreto coordenado ao ferro, como indicado pela seta contínua na Figura 5.1a e os prótons estão ligados a um dos oito átomos de enxofre, também representados na figura.

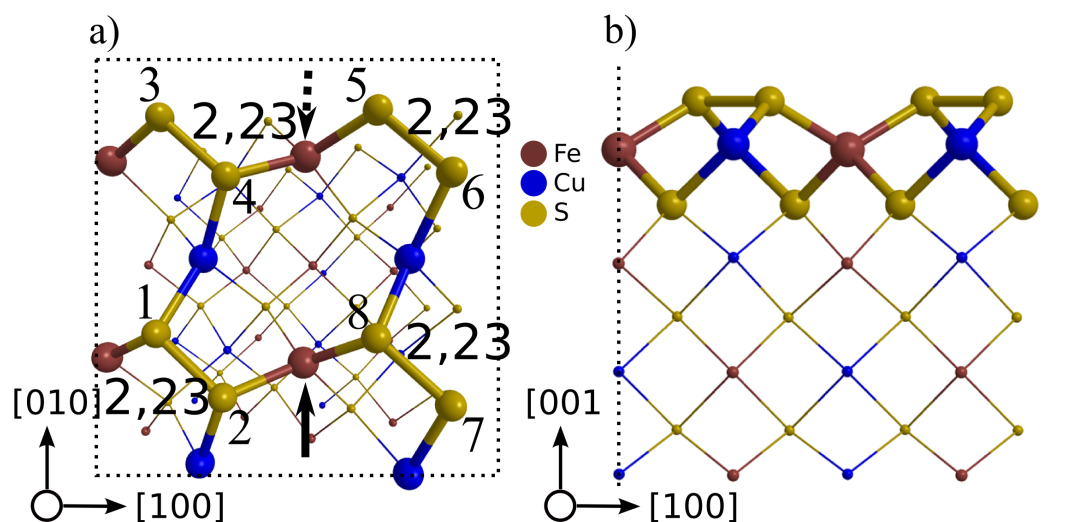


Figura 5.1: a) Vista superior e b) vista lateral da superfície (001)-S reconstruída da calcopirita. Os números indicados nos átomos de enxofre correspondem a sítios de adsorção do próton e as setas indicam sítios de adsorção do cloreto e das espécies de enxofre. As distâncias estão em Angstroms.

A energia de adsorção dos ácidos na superfície foram calculados através da eq. (5.4).

$$\Delta E_{ads} = E_{sup.+ácido} - E_{sup.} - E_{ácido} \quad (5.4)$$

O primeiro e o segundo termo do lado direito da eq. (5.4) correspondem, respectivamente, à energia total da superfície com o ácido adsorvido e à energia total da superfície reconstruída. O terceiro termo do lado direito da eq. (5.4) é a energia total do ácido, calculada em uma caixa, com o mesmo volume da utilizada nos cálculos das superfícies, no ponto Γ .

Inicialmente, realizou-se uma varredura conformacional do íon cloreto coordenado ao átomo de ferro. Foram realizadas diferentes otimizações de geometria variando-se, na estrutura de partida, a geometria do cloreto na superfície. As otimizações convergiram para estruturas com o cloreto inclinado

em direção ao átomo de enxofre 4 (Figura 5.2), sendo que essa foi a conformação do cloreto adotada nos demais cálculos. Na Tabela 5.2, a energia de adsorção do HCl na superfície (001)-S da calcopirita é apresentada.

Tabela 5.2: Energia de adsorção^a e comprimento da ligação^b Fe-Cl do ácido clorídrico adsorvido na superfície (001)-S reconstruída da calcopirita.

Sítio de adsorção do H ⁺	ΔE_{ads}	$d_{\text{Fe-Cl}}$
1	-19,2	2,42
2	-19,3	2,46
3	-14,5	2,37
4	-11,9	2,32
5	-21,2	2,34
6	-21,0	2,41
7	-14,6	2,38 ^c
8 ^d	-	-

a) Valores em kcal mol⁻¹. b) Valores em Angstroms. c) Durante o processo de otimização, o íon cloreto, inicialmente adsorvido no átomo de ferro indicado pela seta contínua, migrou para o indicado pela seta pontilhada. d) HCl gasoso é formado durante o processo de otimização.

Os resultados indicam que, na configuração mais favorecida, mostrada na Figura 5.2, a energia de adsorção do HCl é de -21,2 kcal mol⁻¹, sendo que, nesse caso, o próton está adsorvido no enxofre 5 (ver Figura 5.1), enquanto que o comprimento da ligação Fe-Cl é de 2,34 Å (Tabela 5.2). Esse resultado é muito próximo ao obtido, quando o H⁺ está adsorvido no enxofre 4, sugerindo que ambas as situações devem ocorrer simultaneamente. Considerando-se o próton adsorvido nos enxofres 1 e 2, a energia de adsorção é calculada em aproximadamente -19 kcal mol⁻¹, valores também muito próximos ao mais estável. Como discutido na seção 4.3.b desta tese, a protonação dos grupos dissulfetos leva a uma quebra dos mesmos. Esse resultado também é obtido nesta etapa do trabalho. A distância S ... S da estrutura mais estável, indicada na Figura 5.2 é 3,45 Å, cerca de 1 Å maior do que a equivalente na superfície reconstruída. Deste modo, a adsorção, preferencial, do próton nos sítios 1, 2, 5 e 6 pode ser explicada pelo fato de que pode ocorrer a quebra da ligação S-S, sem gerar uma tensão devido a uma repulsão estérica com o íon cloreto adsorvido no Fe. Quando o próton se liga aos átomos de enxofre 3 e 4, por exemplo, a energia de adsorção é cerca da metade do que nos casos mais estáveis, sendo que isso ocorre devido a uma repulsão que impede o alongamento da ligação S-S. Essa repulsão, explica a migração do cloreto do cobre para o átomo de ferro indicado

pela seta tracejada, na Figura 5.1, quando o próton está ligado no enxofre 7. Considerando-se o próton inicialmente ligado ao átomo de enxofre 8, observa-se a formação do HCl gasoso, durante o processo de otimização. Isso é um artefato, devido à proximidade do íons Cl^- e H^+ e ao cálculo estar sendo feito sem considerar nenhum tipo de efeito do solvente, o que contribuiria para estabilizar o sistema.

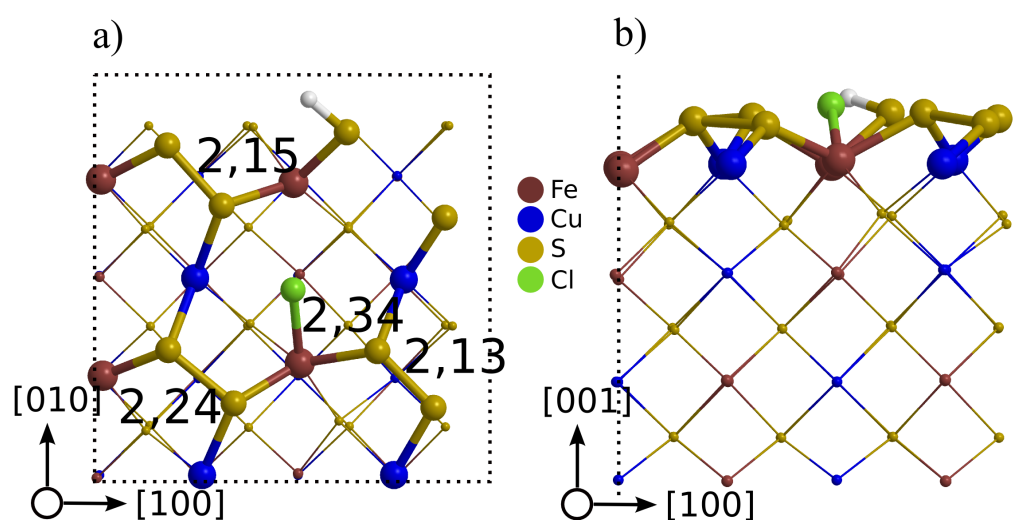


Figura 5.2: a) Vista de topo e b) vista lateral da estrutura mais estável do HCl adsorvido na superfície (001)-S, reconstruída, da Calcopirita. As distâncias estão em Angstroms.

5.3.c Adsorção de H_2SO_4

Uma alternativa ao ácido clorídrico utilizado para diminuir o $p\text{H}$ no processo de lixiviação, é a utilização do ácido sulfúrico. Esse possui algumas vantagens industriais, em relação ao primeiro, como discutido na seção 5.1. O H_2SO_4 possui dois prótons que podem ser ionizados. O pK_{a1} do ácido sulfúrico é estimado em 0,4 a temperatura ambiente,^[11] sendo que isso significa que praticamente não existe a espécie H_2SO_4 , em solução aquosa, nas condições de lixiviação. O seu pK_{a2} é 1,9; a temperatura ambiente.^[11] Sendo assim, em um processo de lixiviação com $p\text{H}$ menor que 1,9; a espécie predominante, em solução aquosa, é o HSO_4^- , enquanto que o SO_4^{2-} predomina em uma lixiviação em $p\text{H}$ mais alto.

É importante destacar que, em processos de lixiviação com Fe^{3+} , é comum a utilização de solução bastante ácida para se evitar a formação de Jarosita, uma vez que a mesma pode se depositar sobre a superfície da calcopirita, diminuindo

a cinética da lixiviação.^[5] As espécies derivadas do ácido sulfúrico podem ter grande importância na reatividade da superfície da calcopirita, por isso a adsorção de HSO_4^- e SO_4^{2-} , na superfície (001)-S da calcopirita foi investigada.

A adsorção do HSO_4^- e SO_4^{2-} , na superfície do mineral, foi investigado seguindo as mesmas linhas adotadas previamente, na seção 5.3.b. Considerou-se a coordenação das espécies derivadas do ácido sulfúrico, através dos seus átomos de oxigênio, ao sítio ácido da superfície da calcopirita. Os resultados apresentados em 5.3.b e em 4.3.b indicam que os átomos de Fe, na superfície, estão mais propensos a receber densidade eletrônica, por isso, apenas a coordenação do HSO_4^- e SO_4^{2-} nesse sítio foi considerada nesta etapa do trabalho.

Para o íon sulfato, considerou-se três possíveis modos de coordenação. Em um primeiro, o íon se coordena de forma bidentada binuclear ($\text{SO}_4\text{-BB}$) aos dois átomos de ferro, indicados por setas, na Figura 5.1 No segundo modo, a coordenação é de forma bidentada mononuclear ($\text{SO}_4\text{-BM}$), na qual dois átomos de oxigênio se coordenam a um único átomo de ferro na superfície. Por fim, no terceiro modo de coordenação analisado, o sulfato se coordena de forma monodentada mononuclear ($\text{SO}_4\text{-MM}$). Para o hidrogenossulfato, considerou-se os mesmos modos de coordenação descritos anteriormente e nomenclatura semelhante foi adotada. Em ambos os casos, vários sítios de coordenação do próton foram considerados, assim como diferentes conformações dos íons, contudo apenas os resultados referentes às estruturas mais estáveis serão discutidos nesta tese.

O modo de adsorção bidentado binuclear do íon sulfato, na configuração mais estável, apresentada na Figura 5.3, possui os átomos de oxigênio coordenados aos átomos de Fe a uma distância de 1,96 Å e um ângulo $\angle_{\text{Fe-O-S}}$ de 136°. A energia de adsorção foi calculada através da eq. (5.4) e é de -25,5 kcal mol⁻¹ (Tabela 5.3). Na configuração mais estável, os prótons foram adsorvidos nos enxofres 1 e 2, seguindo a notação apresentada na Figura 5.1. Como observado em todos os demais casos estudados, a protonação do dissulfeto leva a um aumento da distância S...S que, nesse caso, passou de 2,23 Å para 3,63 Å. Com o sulfato adsorvido, observa-se o encurtamento de dois grupos dissulfetos para aproximadamente 2,10 Å, como mostrado na Figura 5.3a. Considerando os

prótons adsorvidos nos átomos de enxofre 5 e 6, a energia de adsorção foi calculada em $-24,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Tabela 5.3: Energia de adsorção^a e comprimentos da ligação^b Fe-O para adsorção de sulfato e hidrogenossulfato na superfície (001)-S da calcopirita.

Modo de Coordenação	ΔE_{ads}	$d_{\text{Fe-O}}$	Figura
SO_4^{2-}			
SO ₄ -BB	-25,5	1,96 / 1,96	5.3a e 5.3b
SO ₄ -BM	-7,1	2,05 / 2,02	5.4a e 5.4b
SO ₄ -MM ^c	-	-	-
HSO_4^-			
HSO ₄ -BB	-34,0	2,12 / 2,11	5.5a e 5.5b
HSO ₄ -BM	-26,3	2,10 / 2,40	5.6a e 5.6b
HSO ₄ -MM ^c	-	-	-

a) Valores em kcal mol^{-1} . b) Valores em Angstroms. c) Após otimização a estrutura convergiu para o modo bidentado binuclear.

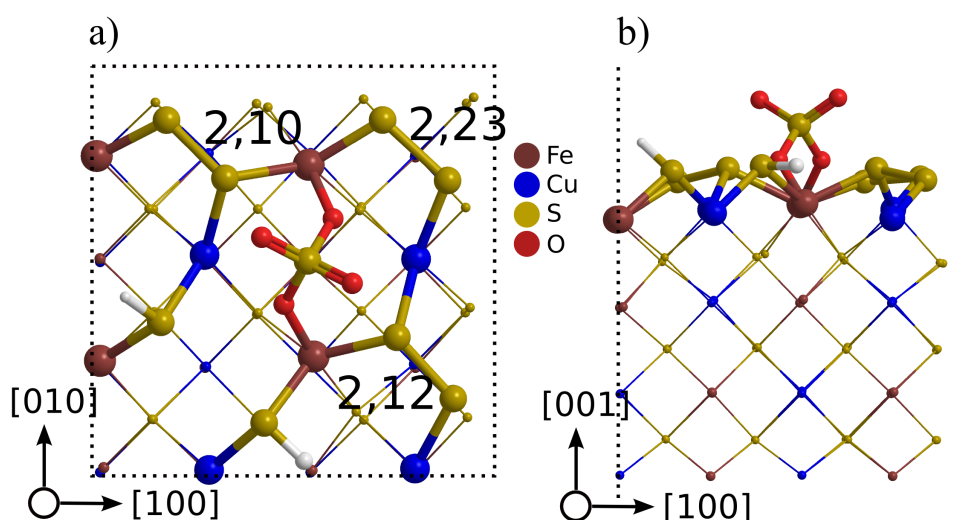


Figura 5.3: a) Vista de topo e b) vista lateral da configuração mais estável do íon sulfato adsorvido de forma bidentado binuclear na superfície (001)-S da calcopirita. As distâncias estão em Angstroms.

Na Figura 5.4, a configuração mais estável do $\text{SO}_4\text{-BM}$ é apresentada. O íon sulfato se coordena, através de dois átomos de oxigênios, a um átomo de Fe com distâncias Fe-O de aproximadamente $2,1 \text{ \AA}$ (Tabela 5.3) e ângulo $\angle_{\text{Fe-O-S}}$ de aproximadamente 95° . A energia de adsorção para esse modo de coordenação foi calculado como sendo $-7,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, cerca de 18 kcal mol^{-1} menos favorável do que o modo $\text{SO}_4\text{-BB}$. Uma das razões para esse aumento de energia é a compressão de três grupos dissulfetos que passam de $2,23 \text{ \AA}$, na superfície reconstruída, para $2,10$; $2,11$ e $2,17 \text{ \AA}$, como mostrado na Figura 5.4. A distância

S-S do dissulfeto protonado aumenta em cerca de 1,30 Å, seguindo a mesma tendência observada anteriormente.

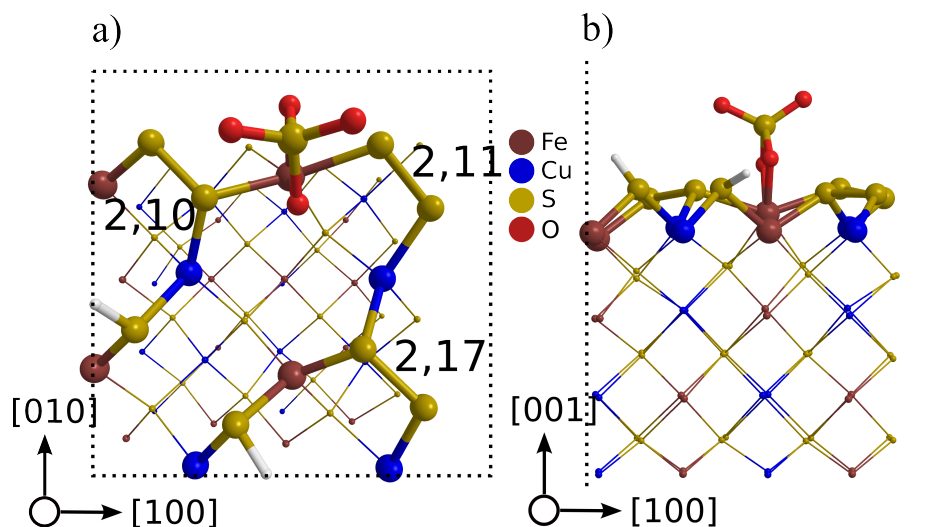


Figura 5.4: a) Vista de topo e b) vista lateral do íon sulfato coordenado de modo bidentado mononuclear na superfície (001)-S da calcopirita. As distâncias estão em Angstroms.

Para o $\text{SO}_4\text{-MM}$, diversas tentativas foram realizadas para se obter um mínimo na superfície de energia potencial nessa configuração. Contudo, durante o processo de otimização, um segundo oxigênio do sulfato se coordena ao ferro da superfície, resultando em uma coordenação bidentada binuclear.

Para o hidrogenossulfato, utilizou-se procedimento semelhante ao descrito acima. Para o modo de coordenação $\text{HSO}_4\text{-BB}$ a estrutura mais estável é a indicada na Figura 5.5. Nessa configuração, dois átomos de oxigênio se coordenam aos átomos de Fe com um comprimento de ligação de aproximadamente 2,10 Å (Tabela 5.3) e um ângulo $\angle_{\text{Fe-O-S}}$ de 138°. No dissulfeto protonado, a distância S...S foi calculada em 3,80 Å. Nos demais grupos dissulfetos, observa-se um encurtamento semelhante aos observados nos estudos com o sulfato, e os grupos dissulfetos passam a ter comprimentos de ligação S-S de cerca de 2,10 Å. O hidrogênio do hidrogenossulfato está interagindo, por ligação de hidrogênio, com o átomo de enxofre 4, sendo que a distância H...S é de 2,02 Å e o ângulo $\angle_{\text{S-H-O}}$ é de 152°. A energia de adsorção do HSO_4^- , nesse modo de coordenação, foi calculado através da eq. (5.4) e é de -34,0 kcal mol⁻¹. Investigou-se também a adsorção do próton nos enxofres 1, 2 e

6, contudo, as energias de adsorção são muito próximas, com diferenças não maiores do que $3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

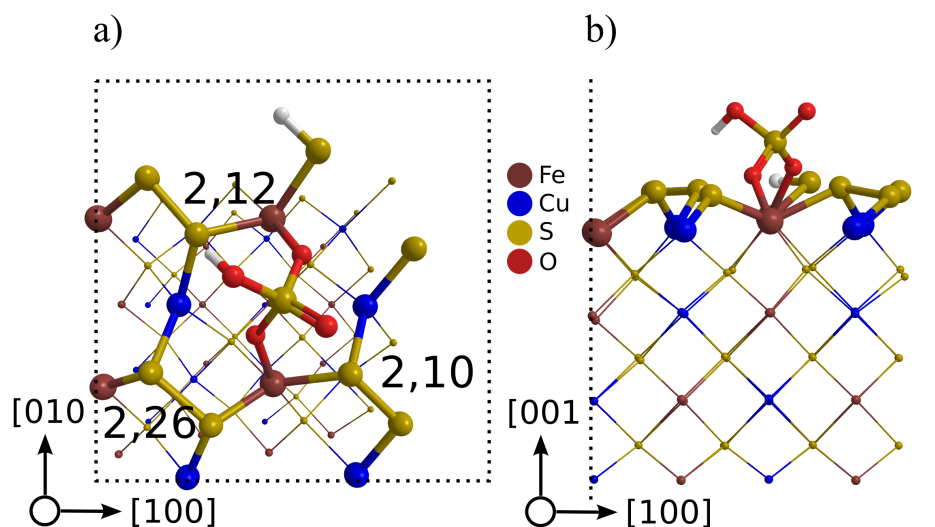


Figura 5.5: a) Vista de topo e b) vista lateral do hidrogenossulfato coordenado de modo bidentado binuclear na superfície (001)-S da calcopirita. Distâncias estão em Angstroms.

Na configuração mais estável do modo de adsorção $\text{HSO}_4\text{-BM}$ (Figura 5.6), os átomos de oxigênio se coordenam ao Fe com distâncias de 2,10 e 2,40 Å e ângulos $\angle_{\text{Fe-O-S}}$ de 100° e 90° . Observa-se, novamente, o aumento da distância S...S do dissulfeto protonado para aproximadamente 3,20 Å. As demais ligações S-S, da superfície, são encurtadas para 2,10; 2,16 e 2,15 Å, como mostrado na Figura 5.6. A exemplo do modo $\text{HSO}_4\text{-BB}$, há uma ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do hidrogenossulfato com o enxofre 4, sendo a distância H...S de 2,28 Å e o ângulo $\angle_{\text{S-H-O}}$ de 176° . A energia de adsorção foi calculada em $-26,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabela 5.3), cerca de 8 kcal mol^{-1} mais alta do que a calculada para o modo $\text{HSO}_4\text{-BB}$. Um fato notável é que a energia de adsorção do $\text{HSO}_4\text{-BM}$ é significativamente mais baixa do que o equivalente modo do íon sulfato. Uma das razões para isso é a ligação de hidrogênio estabelecida entre o hidrogenossulfato e o dissulfeto que, pelo quase alinhamento dos três átomos, deve ser bastante forte.

De forma semelhante ao observado no $\text{SO}_4\text{-MM}$, também não se encontrou um mínimo na superfície de energia potencial com o íon HSO_4^- coordenado de modo monodentado mononuclear. Em todas as tentativas, um segundo átomo de

oxigênio se coordena a outro átomo de Fe, dando origem a uma configuração bidentada binuclear.

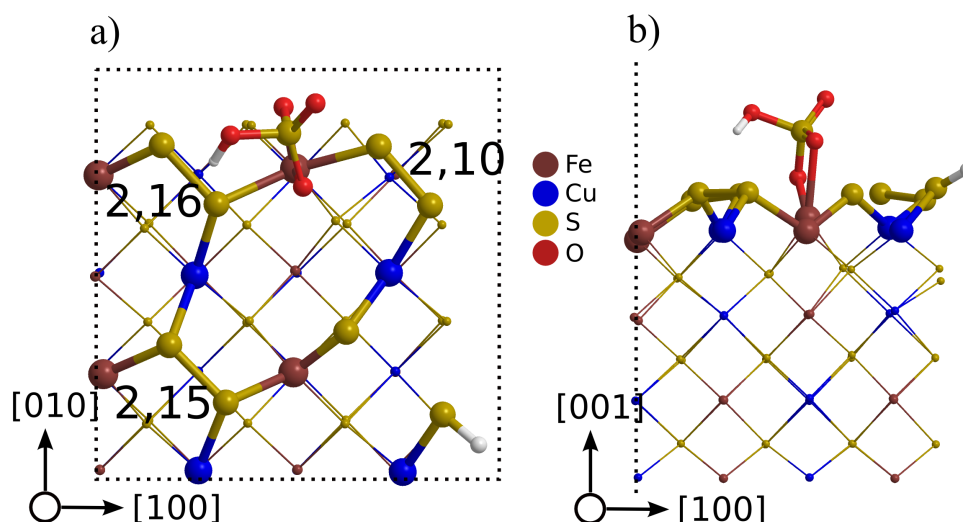


Figura 5.6: a) Vista de topo e b) vista lateral do íon hidrogenossulfato coordenado de modo bidentado mononuclear na superfície (001)-S da calcopirita. As distâncias estão em Angstroms.

5.3.d Especificação química da superfície da calcopirita

O processo de lixiviação da calcopirita é feito, principalmente, na presença de cloreto ou sulfato de Fe (II),^[3-5] em meio muito ácido para se evitar a precipitação da densa jarosita sobre a superfície do mineral.^[5] Com base nos resultados apresentados nos capítulos 4 e 5 desta tese é possível elaborar um modelo para descrever a interface mineral/solução. Após a reconstrução com a formação de grupos dissulfetos, moléculas de água devem se adsorver, quimicamente, aos átomos de ferro superficiais. Os resultados do capítulo 4 apontam uma energia de adsorção de $-22,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. A energia de adsorção do cloreto é de $-21,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que sugere que no processo de lixiviação em ácido clorídrico deve haver uma competição entre o cloreto e as moléculas de água pelos sítios de adsorção na superfície. Em meio de ácido sulfúrico esse cenário é um pouco diferente. O *pH* desempenha papel importante, pois ele estabelece qual a espécie química predominante na solução. Em *pH* menor que 1,9; a espécie predominante é o HSO_4^- e esse irá deslocar as moléculas de água adsorvidas no Fe da superfície, visto que a energia de adsorção é de $-34,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Mesmo resultado é esperado em *pH* maior que 1,9; quando a espécie predominante é o SO_4^{2-} . Vale destacar, no entanto, que esse cenário não

contempla a entropia do processo. Esse efeito deverá favorecer ainda mais a adsorção das espécies derivadas do ácido sulfúrico, uma vez que as mesmas se coordenam de forma bidentada binuclear, deslocando duas moléculas de água por molécula de HSO_4^- ou SO_4^{2-} . Esse modelo explica também a maior porosidade do enxofre elementar quando a lixiviação ocorre em meio clorídrico.^[3-4] Uma vez que existe uma competição entre as moléculas de água e os íons cloreto pelos átomos de Fe na superfície, há uma maior dinâmica de troca dos íons na solução com as espécies adsorvidas. Essa troca dos ligantes irá atrapalhar a nucleação das moléculas de enxofre o que irá resultar em uma camada de enxofre elementar mais porosa.

5.4 Considerações Finais

Neste capítulo, analisou-se a interação dos ácidos clorídrico e sulfúrico com a superfície da calcopirita. Diferentes espécies foram consideradas, bem como diferentes modos de adsorção na superfície (001)-S da calcopirita. Mostrou-se que, no caso do íons HSO_4^- e SO_4^{2-} , um modo de coordenação bidentado binuclear é favorecido. O íon cloreto adsorve-se na superfície do mineral com uma energia de adsorção comparável à da água, o que sugere uma competição entre as duas moléculas pelos sítios ácidos da calcopirita. Já as espécies derivadas do ácido sulfúrico adsorvem-se mais fortemente. Comparando-se os resultados obtidos com os obtidos no capítulo 4, foi possível aprimorar a visão da interface sólido/líquido, incluindo o efeito de alguns íons que estão presentes na solução lixiviante em concentrações relativamente altas.

5.5 Referências

- [1] J. E. Dutrizac, Elemental Sulfur Formation During the Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite, *Can. Metall. Q.* **1989**, *28*, 337-344.
- [2] R. P. Hackl, D. B. Dreisinger, E. Peters, J. A. King, Passivation of Chalcopyrite During Oxidative Leaching in Sulfate Media, *Hydrometallurgy* **1995**, *39*, 25-48.
- [3] L. Velasquez-Yevenes, M. Nicol, H. Miki, The Dissolution of Chalcopyrite in Chloride Solutions Part 1. The Effect of Solution Potential, *Hydrometallurgy* **2010**, *103*, 108-113.
- [4] E. M. Cordoba, J. A. Munoz, M. L. Blazquez, F. Gonzalez, A. Ballester, Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion. Part I: General Aspects, *Hydrometallurgy* **2008**, *93*, 81-87.
- [5] C. Klauber, A Critical Review of the Surface Chemistry of Acidic Ferric Sulphate Dissolution of Chalcopyrite with Regards to Hindered Dissolution, *Int. J. Miner. Process.* **2008**, *86*, 1-17.
- [6] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745-2779.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [8] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient Pseudopotential for Plane-Wave Calculations, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993-2006.
- [9] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, Numerical Atomic Orbitals for Linear-Scaling Calculations, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. T. Iyengar, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A, Revision D.01 ed., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [11] A. I. Vogel, *Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*, Longman, London, **1979**.

Capítulo 6: Mecanismo de Separação Água-Álcool em *Metal-Organic Frameworks*ⁱ

6.1 Introdução

A compreensão da interação superfície/líquido é certamente um dos grandes desafios da química teórica. A investigação dos planos de clivagem mais favoráveis, sua reconstrução e a sua interação com espécies químicas sofre a influência da dinâmica do líquido. No caso da água, não só estabelece o equilíbrio das várias espécies químicas em função de força iônica, pH e concentração, como participa ativamente da reatividade química da superfície. Os esforços no sentido de compreender a reatividade química das superfícies de calcopirita permitiu-nos vislumbrar estratégias para definir o modelo químico e o método mais adequado para fornecer informações importantes a respeito do sistema.

Durante o estágio de doutorado na *Jacobs University* Bremen, Alemanha (Grupo do Prof. Thomas Heine), um desafio bastante interessante nos foi apresentado e chamou a nossa atenção de imediato. Trata-se de um *metal-organic framework* (MOF) capaz de adsorver seletivamente moléculas orgânicas (álcoois e éteres) em detrimento da água. O impacto tecnológico dessa descoberta é importante, capaz de modificar a matriz energética brasileira. Sabemos que 30% do custo de produção de álcool está no processo de destilação.^[1] A água e o álcool formam uma mistura azeotrópica o que aumenta, em muito, a demanda energética para concentrar o combustível.^[1-3] Por isso, obter um processo alternativo para essa etapa é de grande importância tecnológica. Para esse fim, compreender o mecanismo de separação dessa mistura no MOF é de fundamental importância para aperfeiçoar o material como para estabelecer as condições de operação.

A experiência adquirida na investigação das superfícies da calcopirita e de sua reatividade química foi de fundamental importância para abordarmos esse problema de forma a obter informações importantes sobre o mecanismo da

ⁱ Os resultados relativos a este capítulo foram publicados no *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117, 4124-4130, de autoria de Guilherme F. de Lima, Andreas Mavrandonakis, Heitor A. de Abreu, Hélio A. Duarte e Thomas Heine.

seletividade. Por isso, o desafio de investigar esse sistema a partir de modelos químicos e métodos teóricos foi aceito. O maior desafio desse trabalho é conciliar o custo computacional, dentro de um limite razoável, com a precisão do método e do modelo químicos utilizado para representar a MOF.

Como discutido no capítulo 1 desta tese, MOFs são materiais cristalinos porosos, cuja estrutura é formada a partir da ligação covalente de ligantes orgânicos com nós inorgânicos.^[4-7] Esses materiais ganharam muito destaque pois, em tese, é possível fazer um planejamento das dimensões do poro e das funcionalidades do material através da escolha adequada da parte orgânica e dos metais que formam sua estrutura.^[7] Dentre a gama de possíveis aplicações das MOFs apresentadas no capítulo 1, a utilização de MOFs em processos de separação é uma das mais atrativas na atualidade.^[8-9] Isso porque algumas MOFs mostraram capacidade de separar misturas complicadas como, por exemplo, CO₂ de outros gases de combustão,^[8, 10] H₂ de D₂,^[8-9] isômeros do xileno^[11-12] entre outras misturas.^[8-9]

Nesta tese, o foco foi a MOF Zn₂(BDC)₂(TED) [BDC: Benzeno-1,4-dicarboxilato, TED: trietilenodiamino] (**1**), apresentada na Figura 6.1. **1** possui uma estrutura do tipo *paddle wheel*, na qual os ligantes BDC coordenam dois átomos de zinco nos sítios equatoriais enquanto que os TEDs ocupam as posições axiais. O nome *paddle wheel* se deve ao fato de que, se for considerado um eixo que passa pelos dois átomos metálicos, têm-se uma estrutura que lembra uma roda de pás. Esse material possui a capacidade de separar etanol (EtOH), metanol (MeOH) e éter dimetílico (CH₃OCH₃) de H₂O.^[13] Essa característica é muito interessante, em especial para o Brasil, pois poderia ser aplicada para a produção mais eficiente de etanol combustível.

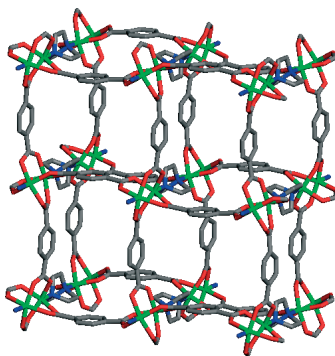


Figura 6.1: Estrutura cristalina do Zn₂(BDC)₂(TED). Zn (verde), O (vermelho), N (azul), C (cinza). Figura adaptada da Ref. [13].

O mecanismo de separação dos álcoois da água em **1** não é conhecido. Estudos teóricos podem contribuir nesse sentido fornecendo um visão molecular do fenômeno de separação. Esse conhecimento permitiria a elaboração de materiais mais eficientes para fazer essa separação.

6.2 Modelos e Detalhes Computacionais

A adsorção dos gases EtOH, MeOH, CH₃OCH₃ e H₂O na MOF **1** foi investigado através de cálculos DFT usando diferentes modelos para representar a MOF, como mostrado na Figura 6.2.

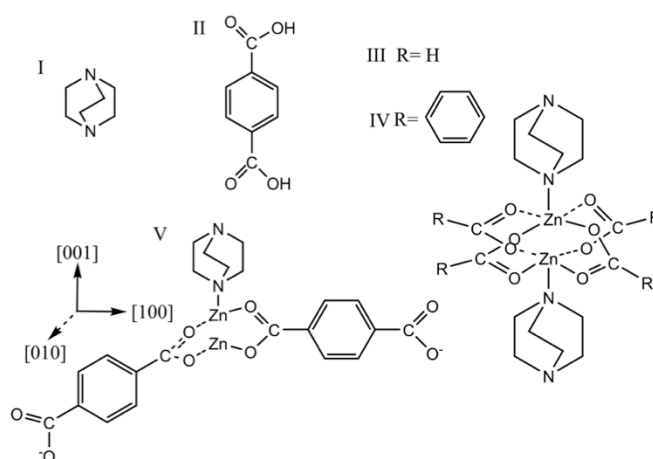


Figura 6.2: Diferentes modelos usados para representar a MOF **1**. I) TED, II) H₂BDC, III) modelo de *cluster* 1-2, IV) modelo de *cluster* 1-6 e v) estrutura periódica de **1**.

Os modelos I e II correspondem, respectivamente, aos ligantes TED e BDC que compõem **1**. Apesar de não apresentarem elementos estruturais importantes como, por exemplo, os átomos metálicos que formam o material, esses modelos permitem a investigação das interações fracas desses ligantes com os gases de interesse. Modelos semelhantes a esses foram utilizados, com sucesso, no estudo da adsorção de H₂ na MOF-5.^[14-21] Apesar da simplicidade, esses modelos têm a vantagem de permitirem a utilização de níveis de teoria mais elevados, o que é impeditivo quando se usa modelos muito complexos. Os modelos III e IV, por sua vez, são mais elaborados. Eles apresentam a estrutura do *paddle wheel* formado pelos átomos metálicos e pelos carboxilatos, além de outros elementos

estruturais. O modelo III, por exemplo, possui o *paddle wheel*, saturado por hidrogênios, mais dois grupos TED, por isso ele foi denominado de *cluster 1-2*. Já o modelo IV, denominado *cluster 1-6*, apresenta o *paddle wheel* saturado por quatro grupos fenila e mais dois TED, como mostrado na Figura 6.2. O modelo V corresponde à célula unitária da MOF que foi utilizada para cálculos no estado sólido.

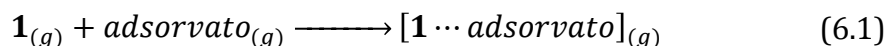
As interações dos gases de interesse neste trabalho com os diferentes modelos moleculares de **1** (I-IV, Figura 6.2) foram estudados através de cálculos DFT, como implementado no programa Turbomole.^[22] A correção de dispersão (D3) proposta por Grimme e colaboradores,^[23] em 2010, foi utilizada com o intuito de melhorar a descrição das interações fracas dos gases com a MOF.

Para os modelos I e II, diversos complexos de van der Waals foram otimizados usando os funcionais PBE-D3,^[24] BLYP-D3,^[25-26] B3LYP-D3,^[26-27] com o conjunto de funções de base Def2-TZVPP, usando a aproximação *resolution-of-identity*, implementado no Turbomole.^[22] Cálculos utilizando a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP2), com o mesmo conjunto de funções de base, também foram realizados a fim de se comparar com os cálculos DFT. As estruturas foram otimizadas utilizando o algoritmo BFGS com um critério de convergência na força de $1,0 \times 10^{-5}$ H Bohr⁻¹. A fim de aumentar a precisão do cálculo, uma malha ultrafina foi utilizada. Análises vibracionais foram realizadas nas moléculas otimizadas a fim de confirmar que se tratam de mínimos na superfície de energia potencial.

As frequências harmônicas foram utilizadas para os cálculos das propriedades termodinâmicas a 298,15 K e 0,1 MPa. As frequências vibracionais foram escalonadas pelo fator 0,9945, como sugerido na literatura.^[28] Optou-se por utilizar o mesmo fator de escalonamento para as frequências calculadas utilizando os funcionais PBE, BLYP e B3LYP. Apesar desse procedimento não ser estritamente correto, Alecu e colaboradores^[29] mostraram que esses três funcionais possuem fatores de escalonamento muito próximos. Dessa forma, essa aproximação não irá comprometer as conclusões deste trabalho.

A energia de adsorção foi avaliada de acordo com a eq. (6.1), na qual **1**_(g) representa um dos modelos utilizados para representar a MOF (I-IV),

$adsorvato_{(g)}$ representa as moléculas de H₂O, EtOH, MeOH ou CH₃OCH₃ e o produto da eq. (6.1), $[1 \cdots adsorvato]_{(g)}$, representa o complexo formado.



A energia livre de Gibbs (ΔG) relativa ao processo de adsorção foi calculada conforme eq. (6.2).

$$\Delta G = \Delta E + \Delta H^T - T\Delta S \quad (6.2)$$

Sendo que ΔE corresponde à variação da energia eletrônica total, corrigida com relação ao erro de superposição de base.^[30] O segundo e terceiro termos do lado direito da eq. (6.2) correspondem, respectivamente, à correção térmica para entalpia, que inclui a correção da energia do ponto zero e o termo de expansão (pV), e a variação da entropia do processo. Essas contribuições foram determinadas a partir das frequências vibracionais harmônicas calculadas das estruturas otimizadas. A entalpia de adsorção foi calculada através da eq. (6.3).

$$\Delta H = \Delta E + \Delta H^T \quad (6.3)$$

Para os modelos III e IV, a adsorção dos gases de interesse foi investigado através de cálculos DFT, dentro da aproximação *resolution-of-identity*, implementado no Turbomole. Foram utilizados os funcionais PBE-D3 e BLYP-D3 com o conjunto de funções de base Def-SV(P).

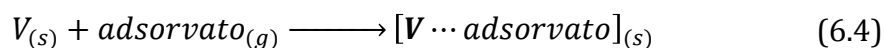
Os cálculos periódicos, utilizando o modelo V, foram realizados no programa VASP 5.2^[31] utilizando o funcional de troca e correlação PBE^[24] e a correção de dispersão (D2) proposta por Grimme em 2006.^[32] Os elétrons do caroço foram descritos através da metodologia *projected-augmented waves* (PAWs).^[33-34] Os elétrons de valência foram expandidos em ondas planas, considerando um corte na energia cinética de 800 eV. Os cálculos foram feitos considerando uma malha de 2x2x2 pontos \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin, sendo esses determinados através do método de Monkhorst-Pack.^[35] Testes mostraram que a combinação de 800 eV de corte nas ondas planas e a malha de 2x2x2 pontos \mathbf{k} garantem uma precisão de 0,5 kJ mol⁻¹ na energia de adsorção da água em **1**.

Em uma primeira etapa, a célula unitária e a geometria de V foram otimizadas. Os parâmetros de rede calculados $a=11,069$ Å, $b=11,063$ Å e $c=9,697$ Å diferem em menos de 1% dos valores experimentais.^[13] A célula unitária otimizada foi utilizada em todas as etapas posteriores deste trabalho.

Trata-se de uma aproximação, visto que Dybtsev e colaboradores^[36] mostraram que a adsorção de alguns gases leva a uma pequena diminuição dos parâmetros de rede. Contudo, nós realizamos testes utilizando um modelo no qual a MOF poderia apresentar modificações nos parâmetros de rede. Os resultados nos mostraram, no entanto, que esse fato pode ser negligenciado sem nenhum prejuízo para as conclusões finais.

As frequências vibracionais harmônicas foram calculadas na aproximação do ponto Γ para se confirmar que as estruturas otimizadas correspondem a mínimos na superfície de energia potencial e para se calcular as propriedades termodinâmicas.

Para o modelo periódico, adsorção dos gases na MOF foram calculados considerando o processo indicado na eq. (6.4).



Trata-se de um processo muito semelhante ao indicado na eq. (6.1) com a diferença que tanto o primeiro termo dos reagentes quanto o termo dos produtos são considerados no estado sólido. Isso reflete nas propriedades termodinâmicas, visto que, nesses casos, não existem contribuições translacionais nem rotacionais à entalpia ou entropia. As moléculas dos gases, representadas pelo segundo termo do lado esquerdo da eq. (6.4), foram calculadas dentro de uma caixa de mesma dimensão da utilizada para os cálculos da MOF. As frequências vibracionais harmônicas dos gases também foram calculadas na aproximação do ponto Γ . Diferentemente dos sólidos, as moléculas gasosas possuem liberdade translacional e rotacional, sendo que esses graus de liberdade contribuem para as propriedades termodinâmicas. Para entalpia, a translação e rotação contribuem com $5/2 RT$ enquanto que as contribuições para entropia foram calculadas através das eqs. (6.5) e (6.6).^[37]

$$S_t = R(\ln q_t + 5/2) \quad (6.5)$$

$$S_r = R(\ln q_r + 3/2) \quad (6.6)$$

S_t e S_r correspondem, respectivamente, às contribuições translacionais e rotacionais à entropia e q_t e q_r são as funções de partição translacional e rotacional, respectivamente. As funções de partição translacional e rotacional foram calculadas no programa Gaussian03^[38] usando as estruturas otimizadas no nível PBE/6-311++G**. Os valores dos logaritmos naturais das funções de

partição translacional e rotacional de H₂O, EtOH e MeOH são apresentadas na Tabela A3.1, no anexo 3 desta tese.

6.3 Resultados e Discussões

6.3.a Validação da metodologia

Em uma primeira etapa, investigou-se a adsorção das moléculas de H₂O, MeOH, EtOH e CH₃OCH₃ nos ligantes TED (I) e BDC (II), indicados na Figura 6.2. Apesar desses modelos serem simples e negligenciarem importantes aspectos estruturais de **1**, eles permitem a utilização de níveis de cálculos mais elevados. Além disso, é possível investigar as interações de van der Waals das moléculas gasosas com os ligantes da MOF, sendo que essas interações devem ser importantes no processo de adsorção.

Diversos complexos de van der Waals, formados através de interações fracas por I e II com as moléculas de interesse, foram investigados nos níveis PBE-D3, BLYP-D3, B3LYP-D3 e MP2 com um conjunto de funções de base Def2-TZVPP. Com o intuito de investigar os modos de interação mais favoráveis, diversas conformações das moléculas gasosas em relação a I e II foram avaliadas. As principais estruturas obtidas são apresentadas nas Figuras A3.1 e A3.2, no anexo 3 desta tese.

Do ponto de vista geométrico, não existem diferenças significativas entre os complexos otimizados nos diferentes níveis de teoria utilizados neste trabalho. Uma clara exceção foi a estrutura II-MeOH-a (Figura A3.2), cuja estrutura BLYP-D3/Def2-TZVPP difere significativamente das obtidas através dos outros métodos. A distância da molécula adsorvida a I e II, indicada por linhas tracejadas nas Figuras A3.1 e A3.2, respectivamente, diferem em cerca de 0,1 Å para os diferentes níveis de teoria aplicados. Esse resultado é considerado bom, uma vez que trata-se da distância de duas moléculas fracamente ligadas, cujo cálculo ainda é um desafio para DFT.

Do ponto de vista energético, o desempenho dos diferentes funcionais também é bastante semelhante. A Tabela 6.1 mostra a energia de interação das moléculas de interesse com I e II, calculados considerando o processo descrito na eq. (6.1). Os resultados indicam diferenças menores do que 2 kJ mol⁻¹ para as energias de interação calculadas utilizando diferentes funcionais de densidade. Os cálculos MP2, por sua vez, apontam para uma interação cerca de 3 kJ mol⁻¹

mais fraca do que as calculadas via DFT. Em relação às propriedades termodinâmicas, observa-se, também, um bom acordo entre os diferentes funcionais, como mostrado nas Tabelas A3.2 e A3.3, no apêndice A3 desta tese.

Tabela 6.1: Energia de interação entre as H₂O, EtOH, MeOH, CH₃OCH₃ com os ligantes I e II.^{a,b,c}

Complexo	ΔE			
	PBE-D3	BLYP-D3	B3LYP-D3	MP2
I-H ₂ O	-10,4	-9,6	-9,7	-7,5
I-EtOH	-14,9	-15,1	-14,3	-10,5
I-MeOH	-12,4	-13,3	-12,3	-9,8
I- CH ₃ OCH ₃	-13,9	-14,9	-14,4	-11,3
II-H ₂ O	-11,0	-6,8	-10,6	-8,2
II-EtOH	-15,7	-12,1	-15,2	-14,9
II-MeOH	-21,3	-15,1	-19,6	-16,4
II- CH ₃ OCH ₃	-14,6	-11,7	-14,8	-13,3

a) Todos os valores estão em kJ mol⁻¹. b) Os cálculos foram realizados utilizando o conjunto de funções de base Def2-TZVPP. c) Para uma comparação das propriedades termodinâmicas calculadas utilizando os diferentes métodos, verificar as Tabelas A3.2 e A3.3, no anexo 3 desta tese.

Esses resultados indicam que cálculos utilizando funcionais do tipo GGA como o PBE e o BLYP apresentam desempenho semelhante, tanto do ponto de vista geométrico quanto energético, à funcionais híbridos (B3LYP). Pode-se destacar também que o desempenho da DFT, com correção de dispersão, é bastante satisfatório na comparação com o método MP2. Dessa maneira, para os modelos maiores, optou-se por utilizar apenas os funcionais GGAs, com correção de dispersão, visto que esses possuem um custo computacional menor do que os métodos B3LYP e MP2.

Os modelos I e II são bastante simplificados e utilizando-os não é possível investigar as ligações de hidrogênio que podem ocorrer entre as moléculas de H₂O, EtOH e MeOH com o *paddle wheel* da MOF. Os modelos III e IV (Figura 6.2) foram construídos visando estudar essa interação, que deve ter papel importante no processo de separação desses gases no interior de **1**. Esses modelos são

significativamente maiores do que I e II, o que exigiu uma diminuição do nível de teoria empregado. Os cálculos utilizando III e IV foram feitos utilizando os funcionais BLYP-D3 e PBE-D3 com uma base *double- ζ* com funções de polarização (def-SV(P)).

Seguindo a mesma estratégia adotada anteriormente, diversas estruturas foram otimizadas considerando diferentes conformações dos gases interagindo com III e IV. Nas Figuras A3.3 e A3.4, no anexo 3, são apresentadas as conformações mais significativas para as moléculas de H₂O, EtOH e MeOH interagindo com III e IV, respectivamente.

Novamente, ambas as metodologias produziram complexos semelhantes. O comprimento das ligações de hidrogênio está em excelente acordo, apresentando diferenças da ordem de centésimos de Angstroms, conforme mostrado nas Figuras A3.3 e A3.4. Comparou-se também o ângulo formado entre o oxigênio do carboxilato e os átomos de hidrogênio e oxigênio das moléculas de H₂O, EtOH e MeOH. As diferenças observadas entre os dois funcionais são de cerca de 5°, indicando um ótimo acordo.

Energeticamente, observa-se também um bom acordo entre os funcionais BLYP-D3 e PBE-D3 com a base Def-SV(P) na energia de interação entre as moléculas, como mostrado na Tabela 6.2. Para os complexos envolvendo o modelo III, observa-se diferenças na ordem de 2-3 kJ mol⁻¹, enquanto que para os complexos envolvendo o modelo IV o acordo está na ordem de 3-4 kJ mol⁻¹.

Tabela 6.2: Energia de interação entre as H₂O, EtOH, MeOH, CH₃OCH₃ com os ligantes I e II.^{a,b,c}

Complexo	ΔE		Complexo	ΔE	
	PBE-D3	BLYP-D3		PBE-D3	BLYP-D3
III-H ₂ O	-41,1	-44,5	IV-H ₂ O	-45,8	-49,1
III-EtOH	-44,7	-46,8	IV-EtOH	-56,2	-60,8
III-MeOH	-43,8	-45,3	IV-MeOH	-51,7	-55,2

a) Todos os valores estão em kJ mol⁻¹. b) Os cálculos foram realizados utilizando o conjunto de funções de base Def-SV(P). c) Para uma comparação das propriedades termodinâmicas calculadas utilizando os diferentes métodos, verificar a Tabela A3.4 no anexo 3 desta tese.

Os resultados apresentados na Tabela 6.2 mostram que o funcional PBE-D3 produz resultados equivalentes ao funcional BLYP-D3 e comparáveis ao

funcional B3LYP-D3 e ao método MP2. Por isso, a discussão do mecanismo de separação dos gases na MOF e os cálculos periódicos serão feitos com base nos resultados obtidos usando esse funcional.

6.3.b Mecanismo de separação dos gases em **1**

A seletividade de **1** por EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ em detrimento à H₂O, indicada nas isotermas de adsorção (Figura 1.7b),^[13] está relacionado com a energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG_{ads}) dos gases na MOF. A modelagem de uma MOF não é uma tarefa simples, visto que esses materiais, em geral, possuem estrutura complexa formada por muitos átomos. Isso exige a utilização de modelos simplificados para cálculos computacionais. Uma estratégia utilizada no passado era simular a MOF considerando apenas os ligantes que as compõem.^[14-21] Essa estratégia foi aplicada neste trabalho através dos modelos I e II (Figura 6.2). A adsorção de H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ em I e II foi investigada, sendo que as estruturas de menor ΔG_{ads} são mostradas nas Figuras 6.3 e 6.4.

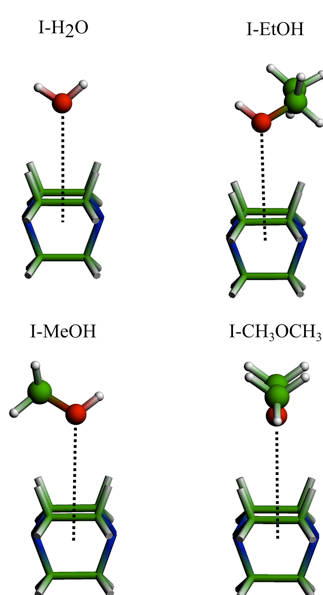


Figura 6.3: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo I (modelo de bastão) com H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D3/Def2-TZVPP. C (verde), N (azul), O (vermelho), H (branco).

A utilização dos modelos simplificados, no entanto, não conseguem reproduzir os valores de entalpia da adsorção experimentais, como indicado na

Tabela 6.3. Observa-se uma diferença superior a 30 kJ mol⁻¹ em relação ao experimental, o que é um claro indicativo que os modelos adotados para representar **1** não são adequados.

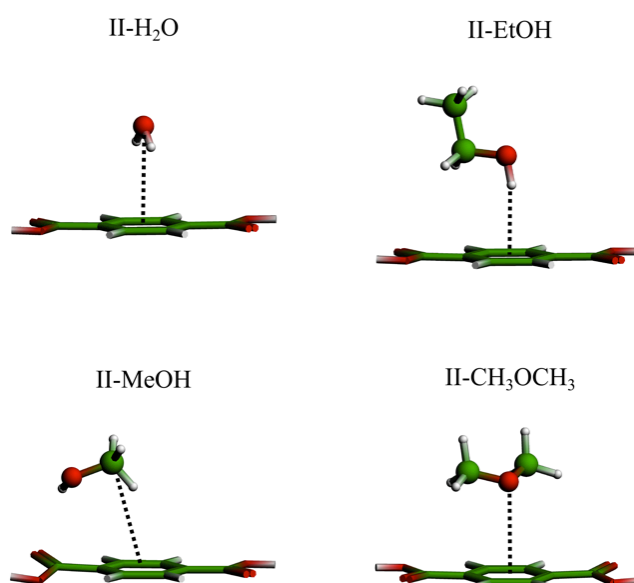


Figura 6.4: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo II (modelo de bastão) com H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D3/Def2-TZVPP. C (verde), N (azul), O (vermelho), H (branco).

Também não é possível explicar a seletividade observada experimentalmente em termos de ΔG_{ads} (Tabela 6.4). Para o modelo I, por exemplo, os cálculos indicam que o processo de adsorção de todos os gases estudados é desfavorável ($\Delta G_{\text{ads}} > 0$). Esse resultado pode ser explicado com base na eq. (6.1), na qual o processo de adsorção foi avaliado considerando tanto o adsorvente quanto o adsorvato no estado gasoso. Sendo assim, a adsorção se dá através da ligação de duas moléculas gasosas por interações fracas, o que envolve uma grande perda de entropia. Isso explica os valores positivos de ΔG_{ads} calculados. Contudo, para o modelo I, a adsorção menos desfavorecida é a adsorção da água, o que é o oposto do observado experimentalmente. Para o modelo II, os resultados são semelhantes. A adsorção de EtOH e CH₃OCH₃ possui um ΔG_{ads} de 21,0 e 24,5 kJ mol⁻¹, respectivamente, o que é maior do que o valor de 16,0 kJ mol⁻¹ calculado para a adsorção da H₂O.

Tabela 6.3: Entalpia de adsorção para a adsorção de H₂O, EtOH, MeOH, CH₃OCH₃ nos diferentes modelos moleculares (I-IV) e na estrutura periódica (V) de **1**.^{a,b}

Adsorventes	Modelos					Exp. ^f
	I ^c	II ^c	III ^d	IV ^d	V ^e	
H ₂ O	-5,2	-7,0	-32,3	-37,0	-42,9	-45,4
EtOH	-9,6	-10,8	-37,8	-48,3	-57,4	-65,8
MeOH	-7,1	-15,5	-36,7	-43,8	-50,2	-59,5
CH ₃ OCH ₃	-8,5	-9,6	-	-	-	-30,3

a) ΔH foi calculada através da eq. 6.3 e os valores estão em kJ mol⁻¹. b) As propriedades termodinâmicas foram calculadas a 298,15 K e 0,1 MPa. c) Calculados ao nível PBE-D3/Def2-TZVPP. d) Calculado ao nível PBE-D3/Def-SV(P). e) Calculado ao nível PBE-D2/Ondas Planas, *cutoff*=800 eV. f) Ref. [13].

A utilização de modelos mais elaborados, contendo mais elementos estruturais de **1**, como os modelos III e IV, fornecem valores melhores da entalpia de adsorção, quando comparado ao experimental, como indicado na Tabela 6.3. As Figuras 6.5 e 6.6 mostram os complexos com menores ΔG_{ads} formados entre H₂O, EtOH e MeOH com III e IV, respectivamente. É possível ver, nessas figuras, que as moléculas interagem com III e IV através de ligações de hidrogênio. Esse modo de interação não é possível quando os modelos I e II são utilizados. Nesses casos as interações mais intensas são aquelas relacionadas com o anel aromático do BDC (Figura 6.4) ou com a cadeia carbônica do TED (Figura 6.3). Vale ressaltar que possíveis ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de interesse com I e II não foram consideradas. Isso porque os átomos de oxigênio e nitrogênio em I e II, que poderiam realizar as ligações de hidrogênio, se ligam aos metais para formar a MOF. A possibilidade da realização das ligações de hidrogênio entre H₂O, EtOH e MeOH com III e IV explica o melhor desempenho desses modelos no cálculo da entalpia de adsorção.

Tabela 6.4: Energia livre de Gibbs para a adsorção de H₂O, EtOH, MeOH, CH₃OCH₃ nos diferentes modelos moleculares (I-IV) e na estrutura periódica (V) de **1**.^{a,b}

Adsorventes	Modelos				
	I ^c	II ^c	III ^d	IV ^d	V ^e
H ₂ O	16,9	16,0	7,9	10,7	-4,2
EtOH	22,8	21,0	9,1	1,7	-16,8
MeOH	22,2	15,6	8,9	5,5	-7,0
CH ₃ OCH ₃	21,9	24,5	-	-	-

a) ΔG foi calculada através da eq. 6.2 e os valores estão em kJ mol⁻¹. b) As propriedades termodinâmicas foram calculadas a 298,15 K e 0,1 MPa. c) Calculados ao nível PBE-D3/Def2-TZVPP. d) Calculado ao nível PBE-D3/Def-SV(P). e) Calculado ao nível PBE-D2/Ondas Planas, *cutoff*=800 eV.

O modelo III também não permite a racionalização da seletividade de **1** em termos de ΔG_{ads} (Tabela 6.4). A adsorção da molécula de água, a exemplo do observado anteriormente, é menos desfavorecida do que a dos álcoois, em oposição ao observado experimentalmente.^[13]

O modelo IV consiste na substituição dos hidrogênios ligados aos carboxilatos do *paddle wheel* por grupos fenilas. Essa mudança provoca alterações importantes na entalpia de adsorção. Para a molécula de água, por exemplo, observa-se uma diminuição de cerca de 5 kJ mol⁻¹, no ΔH , com a adição das fenilas. Para o EtOH essa diminuição é de quase 10 kJ mol⁻¹ que ocorre devido à possibilidade da cadeia alquílica do EtOH de interagir com o anel aromático através de interações de van der Waals. Diferentemente do observado nos modelos I-III, o modelo IV permite a racionalização da seletividade de **1** em termos de ΔG_{ads} . Conforme mostrado na Tabela 6.4, ΔG_{ads} do EtOH em IV é de 1,7 kJ mol⁻¹, enquanto que para MeOH e H₂O é 5,5 e 10,7 kJ mol⁻¹, em acordo com a ordem observada experimentalmente.^[13]

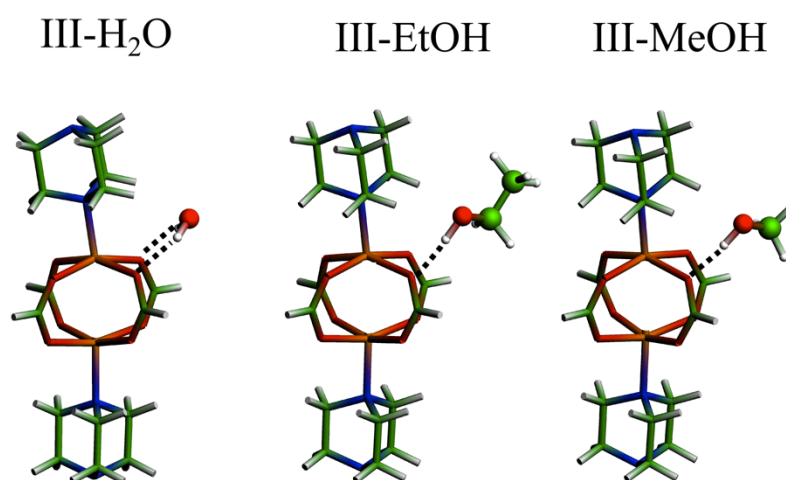


Figura 6.5: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo III (modelo de bastão) com H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D3/Def-SV(P). Zn (laranja), C (verde), N (azul), O (vermelho), H (branco).

Quando a estrutura periódica de **1** é considerada, as entalpias de adsorção calculadas e experimentais diferem em menos de 10 kJ mol⁻¹ (Tabela 6.3), o que indica um ótimo acordo. As estruturas otimizadas, indicadas na Figura 6.7, mostram que a adsorção ocorre através de uma ligação de hidrogênio das moléculas gasosas com o oxigênio do *paddle wheel*. No caso do EtOH, observa-se

ainda que o grupo etil está interagindo com a parte aromática do ligante BDC, explicando assim o menor valor de ΔH observado para a adsorção dessa molécula. Para o MeOH, observa-se interação semelhante, mas de forma menos pronunciada, devido ao menor tamanho da cadeia carbônica desse álcool.

Em termos de ΔG_{ads} , o modelo V indica que a adsorção das moléculas gasosas é termodinamicamente espontânea com valores calculados de -16,8; -7,0 e -4,2 kJ mol⁻¹ para as moléculas de EtOH, MeOH e H₂O, respectivamente.

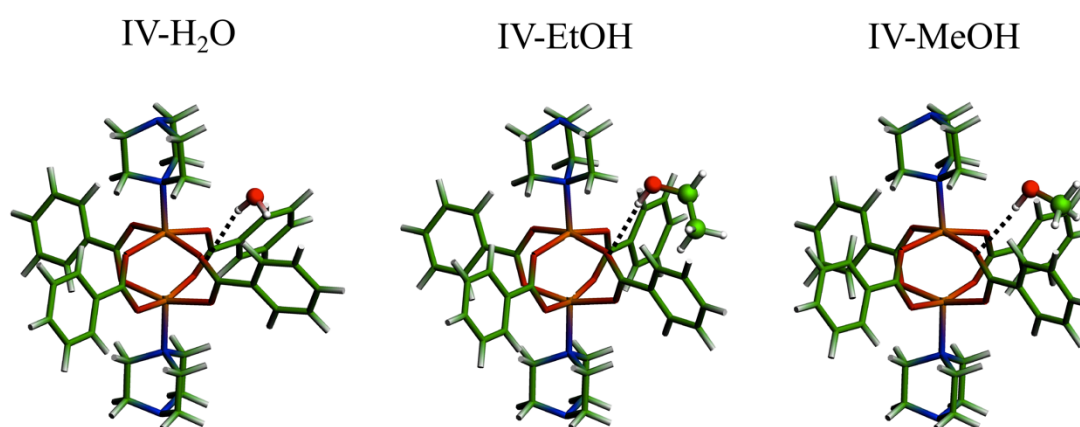


Figura 6.6: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo IV (modelo de bastão) com H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D3/Def-SV(P). Zn (laranja), C (verde), N (azul), O (vermelho), H (branco).

Apesar do EtOH interagir mais fortemente com **1** do que MeOH experimentalmente observa-se que a MOF é capaz de adsorver cerca de duas vezes mais MeOH.^[13] Isso pode ser explicado com base no maior volume ocupado pelas moléculas de EtOH, o que não permite a acomodação de muitas moléculas no interior do poro.

Com base neste estudo é possível propor uma explicação para a seletividade de **1** por EtOH, MeOH em detrimento de H₂O. As três moléculas conseguem interagir com o *paddle wheel* de **1** através de ligações de hidrogênio. Contudo, apenas as moléculas orgânicas são capazes de interagir com o grupo fenil do BDC através de forças de van der Waals. São essas interações que permitem uma adsorção seletiva das moléculas orgânicas. Esse modelo está em acordo com o sugerido por Bourelly e colaboradores no estudo da adsorção de água e álcoois na MIL-53(Cr).^[39]

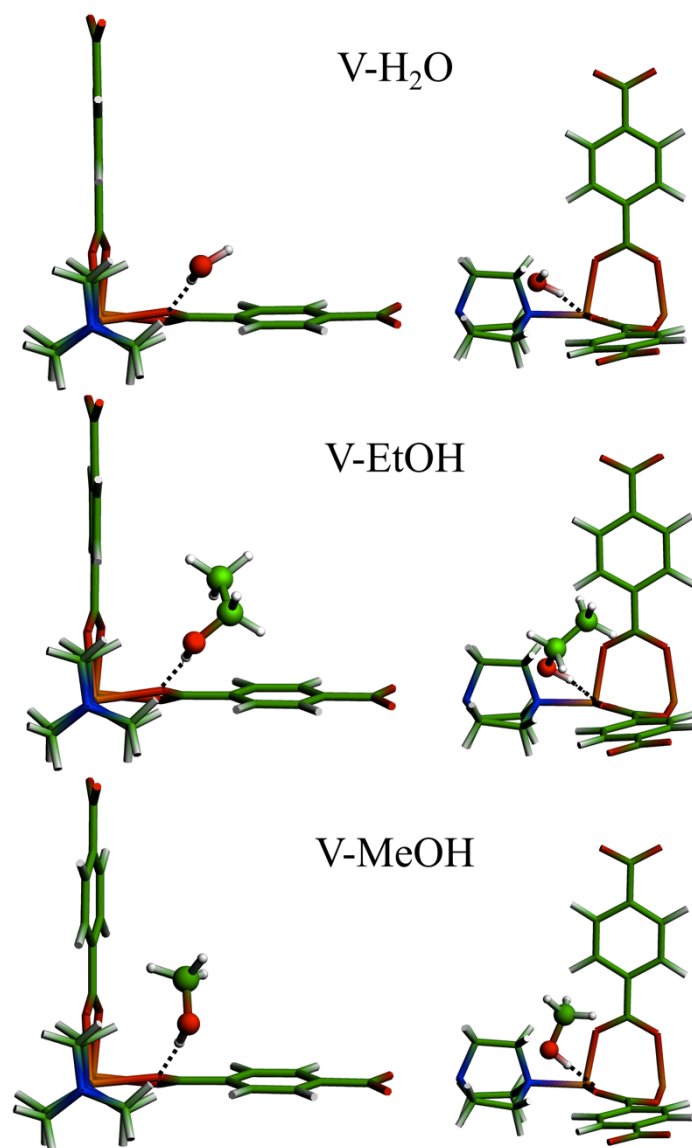


Figura 6.7: Estruturas otimizadas dos complexos de mais baixa energia formados pelo modelo V (modelo de bastão) com H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ (modelo de bastão e bola) ao nível PBE-D2/Ondas Planas, 900 eV. Zn (laranja), C (verde), N (azul), O (vermelho), H (branco).

O trabalho desta tese chama a atenção para dois pontos que devem ser considerados com bastante atenção para o estudo de adsorção de gases no interior de MOFs. O primeiro deles é a importância do modelo utilizado para a representação do material e o segundo é a importância da inclusão da correção de dispersão.

O modelo não apenas influencia na entalpia de adsorção, como mostrado na Tabela 6.3, mas também tem papel importante na geometria da molécula adsorvida. No caso do modelo III, por exemplo, a molécula de água se adsorve

através de ligações de hidrogênio entre os dois hidrogênios com os oxigênios do *paddle wheel*. Nesse caso, o comprimento da ligação de hidrogênio foi calculado em 1,94 Å e com um ângulo $\angle_{O-H_{H_2O}\cdots O_{PW}}$ de 150°. Isso ocorre porque, nesse modelo, os oxigênios apresentam uma grande densidade eletrônica e irão atrair os átomos de hidrogênio da água, estabelecendo as ligações de hidrogênio. No entanto, para que os dois átomos de hidrogênio da água interajam com dois oxigênios do *paddle wheel* há necessidade de uma diminuição do ângulo, o que enfraquece a ligação. Quando os modelos IV e V são utilizados, além da densidade eletrônica disponível nos átomos de oxigênio dos carboxilatos, há também a densidade eletrônica do BDC. Nesse caso, apenas um átomo de hidrogênio da água interage por ligação de hidrogênio com o carboxilato, sendo o comprimento da ligação de hidrogênio 1,78 e 1,80 Å, respectivamente. O ângulo $\angle_{O-H_{H_2O}\cdots O_{PW}}$ é de aproximadamente 180°.

Outro ponto importante a ser destacado neste trabalho é a importância da inclusão da correção de dispersão nos cálculos DFT. Dispersão é um fenômeno de correlação eletrônica,^[40] assim, como DFT trata essa contribuição de forma aproximada, a dispersão não é incluída de forma exata.

Existe, atualmente, muita pesquisa para se minimizar esse problema. Neste estudo, utilizou-se as correções propostas por Grimme.^[23, 32]

A energia de dispersão pode ser estimada com base na energia de correlação MP2.^[17, 41] Na Tabela 6.5 são apresentadas as contribuições de dispersão da energia de interação dos complexos formados com I e II. Os resultados mostram que a energia de dispersão é predominante na interação dessas moléculas fracamente ligadas. Os dados mostram também que, com algumas exceções, a correção de dispersão de Grimme^[23, 32] consegue incluir parte importante dessa energia de dispersão.

Tabela 6.5: Energia de dispersão de London^a estimada através do método MP2^{b,c} e PBE-D3^{b,c}.

Adsorvente	I		II	
	MP2	PBE-D3	MP2	PBE-D3
H ₂ O	-8,1	-5,8	-13,0	-8,5
EtOH	-17,2	-10,9	-26,9	-13,5
MeOH	-12,8	-8,5	-21,6	-7,5
CH ₃ OCH ₃	-17,7	-10,8	-25,2	-13,8

a) Todos os valores estão em kJ mol⁻¹. b) Foi utilizado o conjunto de funções de base Def2-TZVPP. c) O erro de superposição de bases foi corrigido usando o método proposto por Boys e Bernardi.^[30]

A Tabela 6.6 mostra a energia de interação dos adsorventes com III, IV e V e a contribuição de dispersão para essa energia de interação. Para o EtOH adsorvido em IV, por exemplo, a dispersão é cerca de 60% da energia de interação. Nos cálculos envolvendo a estrutura periódica V, a contribuição de dispersão à energia de interação é superior à 55% para todas as moléculas adsorvidas. Deste modo, esses resultados mostram que para o estudo da interação de gases em MOFs utilizando DFT é crucial incluir correções para dispersão.

Tabela 6.6: Energia de interação^a e energia de dispersão de London para a interação entre os adsorventes e III, IV e V.

Adsorvente	III ^b		IV ^b		V ^c	
	ΔE	ΔE_{disp}	ΔE	ΔE_{disp}	ΔE	ΔE_{disp}
H ₂ O	-41,1	-11,9	-45,8	-19,7	-26,4	-17,9
EtOH	-44,7	-21,1	-56,2	-33,9	-61,4	-35,3
MeOH	-43,8	-16,6	-51,7	-24,0	-53,6	-30,6

a) Todos os valores estão em kJ mol⁻¹. b) Nível de teoria: PBE-D3/Def-SV(P). c) Nível de teoria: PBE-D2/ondas planas, 800 eV.

6.4 Considerações Finais

Metal-Organic Frameworks são uma promissora classe de materiais porosos com possíveis aplicações em diversos ramos da ciência e tecnologia. Este trabalho investigou o mecanismo de separação de EtOH, MeOH e H₂O em Zn₂(BDC)₂(TED). Os resultados apontam que um grupo hidrofílico na MOF, permitindo a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas dos gases, próximo de um grupo hidrofóbico, disponível para o estabelecimento de interações fracas, garantem a seletividade a favor dos álcoois. Esse conceito pode ser explorado para preparar materiais mais estáveis e com uma maior seletividade, a fim de aplicá-los no processo de produção do etanol combustível. Um planejamento adequado do ligante orgânico permitiria também a separação de álcoois com diferentes cadeias carbônicas.

6.5 Referências

- [1] H.-J. Huang, S. Ramaswamy, U. W. Tschirner, B. V. Ramarao, A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefineries, *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *62*, 1-21.
- [2] M. Balat, H. Balat, C. Öz, Progress in Bioethanol Processing, *Prog. Energy Combust. Sci* **2008**, *34*, 551-573.
- [3] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, D. Tiffany, Environmental, Economic, and Energetic Costs and Benefits of Biodiesel and Ethanol Biofuels, *PNAS* **2006**, *103*, 11206-11210.
- [4] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.
- [5] S. T. Meek, J. a. Greathouse, M. D. Allendorf, Metal-Organic Frameworks: a Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249-267.
- [6] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Metal–Organic Frameworks: a New Class of Porous Materials, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
- [7] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular Synthesis and the Design of New Materials, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- [8] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, Metal-Organic Frameworks for Separations, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869-932.
- [9] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [10] K. Sumida, D. L. Rogow, J. a. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724-781.
- [11] V. Finsky, C. E. a. Kirschhock, G. Vedts, M. Maes, L. Alaerts, D. E. De Vos, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Framework Breathing in the Vapour-Phase Adsorption and Separation of Xylene Isomers with the Metal-Organic Framework MIL-53, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7724-7731.
- [12] V. Finsky, H. Verelst, L. Alaerts, D. De Vos, P. a. Jacobs, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Pore-Filling-Dependent Selectivity Effects in the Vapor-Phase Separation of Xylene Isomers on the Metal-Organic Framework MIL-47, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7110-7118.
- [13] J. Y. Lee, D. H. Olson, L. Pan, T. J. Emge, J. Li, Microporous Metal–Organic Frameworks with High Gas Sorption and Separation Capacity, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1255-1262.
- [14] S. Bordiga, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, L. Regli, D. Cocina, A. Zecchina, B. Arstad, M. Bjørgen, J. Hafizovic, K. P. Lillerud, Interaction of Hydrogen with MOF-5, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18237-18242.
- [15] O. Hübner, A. Glöss, M. Fichtner, W. Klopffer, On the Interaction of Dihydrogen with Aromatic System, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 3019-3023.
- [16] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, G. E. Froudakis, Y. Carissan, W. Klopffer, Molecular Hydrogen Interaction with IRMOF-1: A Multiscale Theoretical Study, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13635-13640.

- [17] A. Kuc, T. Heine, G. Seifert, H. A. Duarte, H₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Dispersion or Electrostatic Interactions?, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6597-6600.
- [18] A. Kuc, T. Heine, G. Seifert, H. A. Duarte, On the Nature of the Interaction Between H₂ and Metal-Organic Frameworks, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 543-550.
- [19] T. Sagara, J. Klassen, E. Ganz, Computational Study of Hydrogen Binding by Metal-Organic Framework-5, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12543-12547.
- [20] T. Sagara, J. Klassen, J. Ortony, E. Ganz, Binding Energies of Hydrogen Molecules to Isoreticular Metal-Organic Framework Materials, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 014701-014705.
- [21] K. Sillar, A. Hofmann, J. Sauer, Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4143-4150.
- [22] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System Turbomole, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [23] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-154123.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [25] A. D. Becke, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [27] A. D. Becke, Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [28] G. Turbomole User, available in http://www.turbomole-gmbh.com/manuals/version_6.3/DOC.pdf, **2012**.
- [29] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, Computational Thermochemistry : Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2872-2887.
- [30] S. F. Boys, F. Bernardi, The calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553-566.
- [31] G. Kresse, Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169-11186.
- [32] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [33] P. E. Blöchl, Projector Augmented-Wave Method, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953-17979.
- [34] G. Kresse, From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758-1775.
- [35] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188-5192.

- [36] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, Rigid and Flexible: a Highly Porous Metal-Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033-5036.
- [37] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Molecular Thermodynamics*, University Science Books, Sausalito, Ca, **1999**.
- [38] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. T. Iyengar, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A, Revision D.01 ed., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [39] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519-13521.
- [40] I. G. Kaplan, *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, John Wiley & Sons, Sussex, **2006**.
- [41] T. Heine, L. Zhechkov, G. Seifert, Hydrogen Storage by Physisorption on Nanostructured Graphite Platelets, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 980-984.

Capítulo 7: Conclusões e Perspectivas

O estudo de fenômenos na interface sólido/líquido constituem um desafio experimental. Apesar do avanço de diversas técnicas espectroscópicas como XPS, espectroscopia Auger, EXAFS e outras, limitar o estudo às duas primeiras camadas atômicas é uma tarefa difícil. Assim, entender mecanismos de reações nessa interface, ao nível molecular, é complicado. No entanto, conhecer as formas como moléculas em solução interagem ou reagem com superfícies é fundamental para otimizar processos químicos ou propor modificações estruturais que refinem as propriedades químicas e físicas de materiais.

A química teórica surge como uma ferramenta auxiliar para ajudar na elucidação desses mecanismos e para permitir, assim, o *design* de novos materiais ou processos. O desenvolvimento de novas metodologias teóricas torna essa ferramenta cada vez mais confiável e abrangente, até mesmo para a descrição de sistemas complexos. Na teoria do funcional de densidade, por exemplo, funcionais *meta*-GGA e híbridos melhoraram significativamente a descrição de sistemas moleculares.^[1-2] Correções de dispersão são um avanço para a descrição de sistemas fracamente ligados.^[3-5] Contudo, modelar fenômenos de interface continua sendo uma tarefa desafiadora. Além das limitações inerentes às metodologias teóricas, há também o desafio de se encontrar um modelo adequado para descrever o sistema a um custo computacional aceitável. Fenômenos em solução são ainda mais complicados de serem tratados, pois envolvem a descrição do líquido, que pode ser feita de diversas formas,^[6-10] e também a especiação química das espécies em solução.^[11-15]

Nesta tese, propôs-se estudar fenômenos na interface sólido/líquido através de cálculos utilizando a teoria do funcional de densidade. Dois problemas distintos foram abordados. O primeiro foi o estudo da superfície da calcopirita, um sulfeto mineral que é a principal fonte de cobre do mundo. O segundo desafio foi elucidar o mecanismo de separação etanol-água no poro de uma *metal-organic framework* (MOF).

A extração de cobre da calcopirita é um problema a ser resolvido nos próximos anos.^[16-17] O cobre é um metal estratégico, principalmente para a

indústria de materiais elétricos/eletrônicos e de alta tecnologia. Contudo, os meios tradicionais de extração do cobre não são efetivos no minério com baixo teor do metal. A rota hidrometalúrgica surge como uma alternativa para se extrair o cobre do minério de baixo teor permitindo, ainda, um melhor controle sobre os resíduos produzidos. O mecanismo de lixiviação da calcopirita por sais de Fe^{3+} não é conhecido e não existe um consenso sobre as razões da diminuição da velocidade de reação após algumas horas de tratamento.^[16-17]

Detalhes sobre a superfície da calcopirita bem como sua interação com importantes moléculas que compõem a solução lixiviante foram estudados nesta tese. Os resultados mostram uma reconstrução da superfície com a concomitante exposição dos átomos de enxofre à superfície. Apesar da calcopirita não possuir um plano de clivagem preferencial, três mecanismos de reconstrução foram identificados e detalhados.^[18] Dois desses chamaram atenção especial. As superfícies que possuem átomos de enxofre insaturados próximos, se reconstróem, através da formação de grupos dissulfetos (S_2^{2-}) por um processo oxidativo, na superfície do mineral. Átomos de Fe, na superfície, são reduzidos de +3 para +2. A formação de grupos S_2^{2-} observadas nesta tese estão em acordo com os dados espectroscópicos disponíveis na literatura.^[19] As superfícies terminadas em metais já apresentam uma reconstrução mais drástica com a formação de diversas ligações metal-metal. Essa reconstrução poderia ser uma explicação para a diminuição da cinética de lixiviação, pois, nesse caso, os átomos de cobre estão fazendo diversas ligações químicas. Outro fator que poderia contribuir para a diminuição da cinética da lixiviação é o aumento da hidrofobicidade da superfície, observado nos estudos da interação da água com a superfície (001)-M.^[20]

A interação de moléculas que compõe a solução lixiviante com a superfície reconstruída do mineral também foi investigada utilizando a superfície (001) como modelo.^[20-21] Os resultados nos levam a concluir que a reconstrução da superfície (001)-M não interage quimicamente com as moléculas de água. Já, na superfície (001)-S, observou-se que as moléculas de água ligam-se, covalentemente, aos átomos de ferro através de um mecanismo molecular. A energia de adsorção foi calculada em $-23 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diferentemente do observado para pirita,^[22] e em acordo com os dados relativos a alguns

óxidos,^[23-25] a adsorção da água por um mecanismo dissociativo mostrou-se favorável. No entanto, é termodinamicamente menos favorecido do que o mecanismo molecular. Por fim, o modelo da interface sólido/líquido foi aperfeiçoado analisando-se as adsorções das espécies provenientes dos ácidos clorídrico e sulfúrico.^[21] Os resultados indicaram que o ácido clorídrico adsorve-se na superfície através da ligação do íon cloreto com um átomo de ferro na superfície, enquanto que o próton liga-se a um grupo [S-S]²⁻. A energia de adsorção calculada é cerca de -21 kcal mol⁻¹. A energia envolvida nesse processo é semelhante ao calculado para a água, o que sugere uma competição entre as duas espécies pelos mesmos sítios de adsorção. Já a adsorção das espécies derivadas do ácido sulfúrico é mais intensa. O sulfato adsorve-se na superfície com energia de adsorção de -26 kcal mol⁻¹, enquanto que o hidrogenosulfato adsorve-se com energia de -34 kcal mol⁻¹. Em ambos os casos, a coordenação do íon se dá de forma bidentada binuclear. Os resultados deste trabalho permitem concluir também que as condições ácidas da solução lixiviante modificam a superfície do mineral com a quebra das ligações S-S.

Esta tese contribuiu no sentido de fornecer uma visão química da natureza da superfície da calcopirita. A importância do modelo empregado nos cálculos também pode ser ressaltada. Em um estudo preliminar, de Oliveira e Duarte investigaram a reconstrução da superfície da calcopirita utilizando um modelo composto por apenas uma célula unitária.^[26] Os resultados obtidos destoam dos obtidos neste trabalho e as razões são as limitações do modelo utilizado por eles, mostrando a importância de se construir um modelo adequado.

A primeira etapa do mecanismo de lixiviação foi proposta teoricamente, o que pode auxiliar os experimentalistas na busca de diferentes estratégias para lixiviar a calcopirita e obter o cobre metálico como, por exemplo, uma melhor adequação das condições de lixiviação. No entanto, muitas questões continuam em aberto e podem ser investigadas em trabalhos futuros. Por exemplo, mostrou-se que a molécula de água adsorvida na superfície polariza-se e interage fortemente com as moléculas de água na segunda camada de solvatação. A extensão dessa interação deve ser melhor investigada, visto que influenciará a dinâmica dos íons na superfície. A dinâmica das espécies sobre a superfície

também deve ser melhor investigada. A formação das ligações M-M na superfície terminada em metal deve ser observada experimentalmente.. Espectroscopia de XPS na borda 2p átomo de cobre e 2p do átomo de ferro já foram tentados. No entanto, os resultados não foram conclusivos. A dificuldade está no fato de que os espectros de XPS de Cu(I) e Cu(II) são muito semelhantes, de modo a não permitir a distinção entre as duas espécies. No caso do Fe, o espectro de XPS produz uma banda muito larga, o que dificulta visualizar as modificações nessa espécie. Recentemente, especialistas nos sugeriram tentar analisar essa reconstrução através de espectroscopia Auger, visto que o Cu apresenta um dos maiores fatores de espalhamento. Esse deve ser o próximo passo na busca experimental dessa reconstrução. A simulação de dados espectroscópicos constituem outro desafio teórico a ser abordado no futuro. Nesse aspecto, projeto em colaboração com o Prof. Lars Peterson, da Universidade de Estocolmo, foi recentemente submetido à agência de fomento sueca com esse objetivo.

A melhoria dos recursos computacionais e o desenvolvimento de novas metodologias deverão, em breve, permitir o estudo de dinâmica molecular Car-Parrinello das espécies sobre a superfície. Estudos nesse nível de cálculo contribuiriam muito para melhorar o modelo químico dessa interface sólido/líquido. Recentemente, Sit e colaboradores investigaram através de cálculos DFT o mecanismo de oxidação do enxofre da pirita a sulfato.^[27] O mecanismo proposto considera a dissociação homolítica de uma molécula de oxigênio sobre a superfície da pirita com sua coordenação nos átomos de ferro (Figura 7.1a). Na sequência, ocorre uma série de reações que envolvem moléculas de água adsorvidas nos átomos de enxofre da superfície, como mostrado na Figura 7.1. Esse mecanismo deve ser verificado para a calcopirita e outros sulfetos minerais como, por exemplo, a arsenopirita. Por fim, o mecanismo de reação do Fe^{3+} na superfície também deve ser investigado para se ter uma ideia melhor sobre o mecanismo de lixiviação do mineral.

Outro tópico abordado nesta tese foi a separação da mistura água/etanol no poro de uma *metal-organic framework*. Assim como o problema da lixiviação da calcopirita, trata-se de um problema de interesse econômico, visto que uma separação eficiente dessa mistura teria impacto na produção do bioetanol. O foco

foi a MOF $Zn_2(BDC)_2(TED)$ [BDC: benzeno-1,4-dicarboxilato; TED: trietilenodiamino], cujas isotermas de adsorção mostram grande capacidade de adsorção de etanol, metanol e dimetiléter em detrimento de água. Além disso, a sua estabilidade em água torna esse material bastante promissor para aplicações industriais.

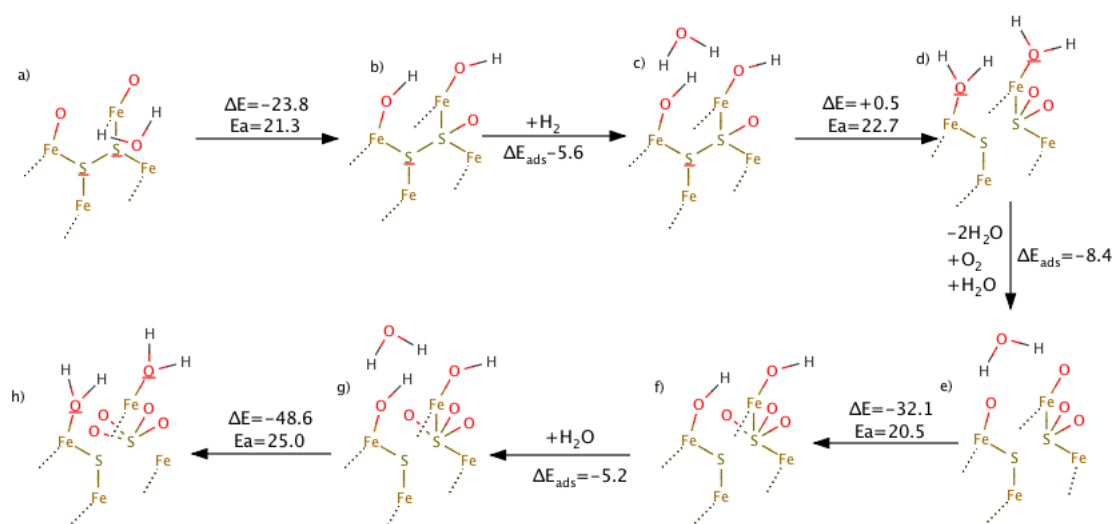


Figura 7.1: Mecanismo de oxidação da pirita proposto por Sit e colaboradores.^[27] ΔE corresponde à variação da energia eletrônica, ΔE_{ads} é a energia de adsorção, E_a corresponde à energia de ativação.

Trata-se, novamente, de um problema de interface sólido/líquido e, assim, como no caso da calcopirita, esbarra-se em dificuldades do ponto de vista metodológico e de modelo.

Os resultados permitiram a elaboração de um modelo que permite explicar a separação água-etanol no interior da MOF.^[28] É necessário que o material apresente um grupo hidrofílico próximo a um grupo hidrofóbico (Figura 7.2). Tanto a molécula de água quanto a molécula de etanol irão interagir, por ligações de hidrogênio, com o grupo hidrofílico da MOF. No entanto, apenas o etanol será capaz de interagir, via interações de van der Waals, com o grupo hidrofóbico. Isso faz com que o material adsorva, seletivamente, etanol em detrimento de água. Mas há uma estrutura geométrica ótima entre os sítios hidrofílico e hidrofóbico para que o etanol seja adsorvido preferencialmente. As conclusões desse trabalho só foram obtidas utilizando modelos apropriados, que incluíam diversos elementos estruturais do material. Os resultados mostraram

que modelos muito simplificados não permitiram racionalizar as tendências experimentais observadas. Cálculos utilizando o modelo periódico do material, por sua vez, permitiram reproduzir os valores experimentais de entalpia de adsorção com uma exatidão aceitável. Outra conclusão desse trabalho é a importância da inclusão da interação de dispersão. Os resultados mostraram que a interação de dispersão é uma parcela muito importante da energia de interação das moléculas com a MOF. Por isso, uma vez que DFT não descreve bem esse tipo de interação, a inclusão da interação de dispersão através de metodologias como a proposta por Grimme,^[3-5] por exemplo, é crucial para modelar esse tipo de sistema.

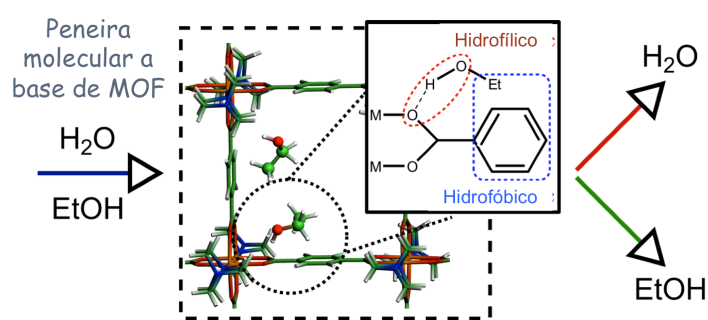


Figura 7.2: Mecanismo de separação da mistura água/etanol no interior da MOF $Zn_2(BDC)_2(TED)$.

Este trabalho deixa diversos pontos que ainda podem ser explorados no futuro. A modelagem de MOFs é ainda incipiente devido à complexidade desses materiais. A adoção de modelos moleculares muitas vezes se faz necessário, contudo algumas características importantes do material podem ser perdidas nessa aproximação. Por exemplo, o efeito de confinamento do material no interior do poro é algumas vezes negligenciado. No entanto, $Zn_2(BDC)_2(TED)$ é um material com célula unitária de 54 átomos. Isso faz com que seja ideal para modelagem no estado sólido, incluindo, dessa forma, diversos efeitos inerentes do material. Essa MOF poderia ser utilizada, por exemplo, para estudar a adsorção de CO_2 ,^[29-31] etapa importante para diversas tecnologias de captura e sequestro de carbono.^[32] Seria possível testar diversas metodologias teóricas e melhorar o conhecimento que se tem a respeito da adsorção de dióxido de carbono nesse material. Além disso, o mecanismo de separação etanol/água

deveria ser retomado. O conceito de química reticular proposto por Yaghi^[33] poderia ser testado, substituindo o ligante BDC por outros como, por exemplo, o 2-aminobenzeno-1,4-dicarboxilato (BDC-NH₂) ou 2-hidroxi-1,4-dicarboxilato (BDC-OH), entre outros. O ajuste do ligante orgânico poderia permitir, inclusive, a separação de misturas com outros componentes como, por exemplo, um álcool de cadeia normal de outro de cadeia ramificada.

Em suma, nesta tese, a teoria do funcional de densidade foi utilizada para abordar dois problemas de interface sólido/líquido de interesse econômico. Parte do trabalho foi desenvolvido na Alemanha, durante um ano de estágio sanduíche na *Jacobs University* Bremen. Os resultados obtidos foram divulgados em quatro artigos científicos em periódicos internacionais,^[18, 20-21, 28] um capítulo de livro e em algumas conferências como, o Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) e no *the world association of theoretical and computational chemists* (WATOC).

7.1 Referências

- [1] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, **2004**.
- [2] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry, *PCCP* **2009**, *11*, 10757-10816.
- [3] S. Grimme, Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463-1473.
- [4] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [5] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-154123.
- [6] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, Ab initio Study of Solvated Molecules: A New Implementation of the Polarizable Continuum Model, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327-335.
- [7] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, A universal approach to solvation modeling, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 760-768.
- [8] G. F. de Lima, H. A. Duarte, J. R. Pliego, Dynamical Discrete/Continuum Linear Response Shells Theory of Solvation Convergence Test for NH₄⁺ and OH⁻ Ions in Water Solution Using DFT and DFTB Methods, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 15941-15947.
- [9] J. R. Pliego, Shells theory of solvation and the long-range Born correction, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 275-283.
- [10] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum mechanical continuum solvation models, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3093.
- [11] H. A. De Abreu, L. Guimaraes, H. A. Duarte, Density-functional theory study of iron(III) hydrolysis in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7713-7718.
- [12] A. L. O. de Noronha, L. Guimaraes, H. A. Duarte, Structural and Thermodynamic Analysis of the First Mononuclear Aqueous Aluminum Citrate Complex using DFT Calculations, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2007**, *3*, 930-937.
- [13] L. Guimaraes, H. A. de Abreu, H. A. Duarte, Fe(II) Hydrolysis in Aqueous Solution: A DFT study, *Chem. Phys.* **2007**, *333*, 10-17.
- [14] G. F. de Lima, J. R. Pliego, H. A. Duarte, Stability of Hydroxylamine Isomers in Aqueous Solution: Ab initio Study using Continuum, Cluster-continuum and Shells Theory of Solvation, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *518*, 61-64.
- [15] G. D. Rodrigues, I. D. Cunha, G. G. Silva, A. L. O. De Noronha, H. A. De Abreu, H. A. Duarte, DFT Study of Vanadyl (IV) Complexes With Low Molecular Mass Ligands: Picolinate, Oxalate, Malonate, and Maltolate, *Int. J. Quantum Chem* **2011**, *111*, 1395-1402.
- [16] E. M. Cordoba, J. A. Munoz, M. L. Blazquez, F. Gonzalez, A. Ballester, Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion. Part I: General Aspects, *Hydrometallurgy* **2008**, *93*, 81-87.

- [17] C. Klauber, A Critical Review of the Surface Chemistry of Acidic Ferric Sulphate Dissolution of Chalcopyrite with Regards to Hindered Dissolution, *Int. J. Miner. Process.* **2008**, *86*, 1-17.
- [18] C. de Oliveira, G. F. de Lima, H. A. de Abreu, H. A. Duarte, Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces-A DFT Study, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6357-6366.
- [19] C. Klauber, Fracture-Induced Reconstruction of a Chalcopyrite (CuFeS₂) Surface, *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 415-428.
- [20] G. F. de Lima, C. de Oliveira, H. A. de Abreu, H. A. Duarte, Water Adsorption on the Reconstructed (001) Chalcopyrite Surfaces, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10709-10717.
- [21] G. F. de Lima, C. de Oliveira, H. A. de Abreu, H. A. Duarte, Sulfuric and hydrochloric acid adsorption on the reconstructed sulfur terminated (001) chalcopyrite surface, *Int. J. Quantum Chem* **2012**, *112*, 3216-3222.
- [22] A. Stirling, M. Bernasconi, M. Parrinello, Ab initio simulation of water interaction with the (100) surface of pyrite, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8917-8926.
- [23] A. V. Bandura, J. D. Kubicki, J. O. Sofo, Comparisons of Multilayer H₂O Adsorption onto the (110) Surfaces of Alpha-TiO₂ and SnO₂ as Calculated with Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11616-11624.
- [24] W. Liu, J.-g. Wang, W. Li, X. Guo, L. Lu, X. Lu, X. Feng, C. Liu, Z. Yang, A Shortcut for Evaluating Activities of TiO₂ Facets: Water Dissociative Chemisorption on TiO₂-B (100) and (001), *PCCP* **2010**, *12*, 8721-8727.
- [25] M. Sumita, C. P. Hu, Y. Tateyama, Interface Water on TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces: First-Principles Study with TiO₂ Slabs Dipped in Bulk Water, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18529-18537.
- [26] C. de Oliveira, H. A. Duarte, Disulphide and Metal sulphide formation on the reconstructed (001) surface of chalcopyrite: A DFT study, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 1319-1324.
- [27] P. H. L. Sit, M. H. Cohen, A. Selloni, Interaction of Oxygen and Water with the (100) Surface of Pyrite: Mechanism of Sulfur Oxidation, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2409-2414.
- [28] G. F. de Lima, A. Mavrandonakis, H. A. de Abreu, H. A. Duarte, T. Heine, Mechanism of Alcohol-Water Separation in Metal-Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4124-4130.
- [29] I. Erucar, S. Keskin, Separation of CO₂ Mixtures Using Zn (bdc)(ted) 0 . 5 Membranes and Composites : A Molecular Simulation Study, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13637-13644.
- [30] K. Sumida, D. L. Rogow, J. a. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724-781.
- [31] Y. Zhao, H. Wu, T. J. Emge, Q. Gong, N. Nijem, Y. J. Chabal, L. Kong, D. C. Langreth, H. Liu, H. Zeng, J. Li, Enhancing gas adsorption and separation capacity through ligand functionalization of microporous metal-organic framework structures, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5101-5109.
- [32] R. Quadrelli, S. Peterson, The energy-climate challenge: Recent Trends in CO₂ Emissions from Fuel Combustion, *Energy Policy* **2007**, *35*, 5938-5952.

- [33] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular Synthesis and the Design of New Materials, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.

Anexo 1: Material Suplementar do Capítulo 3

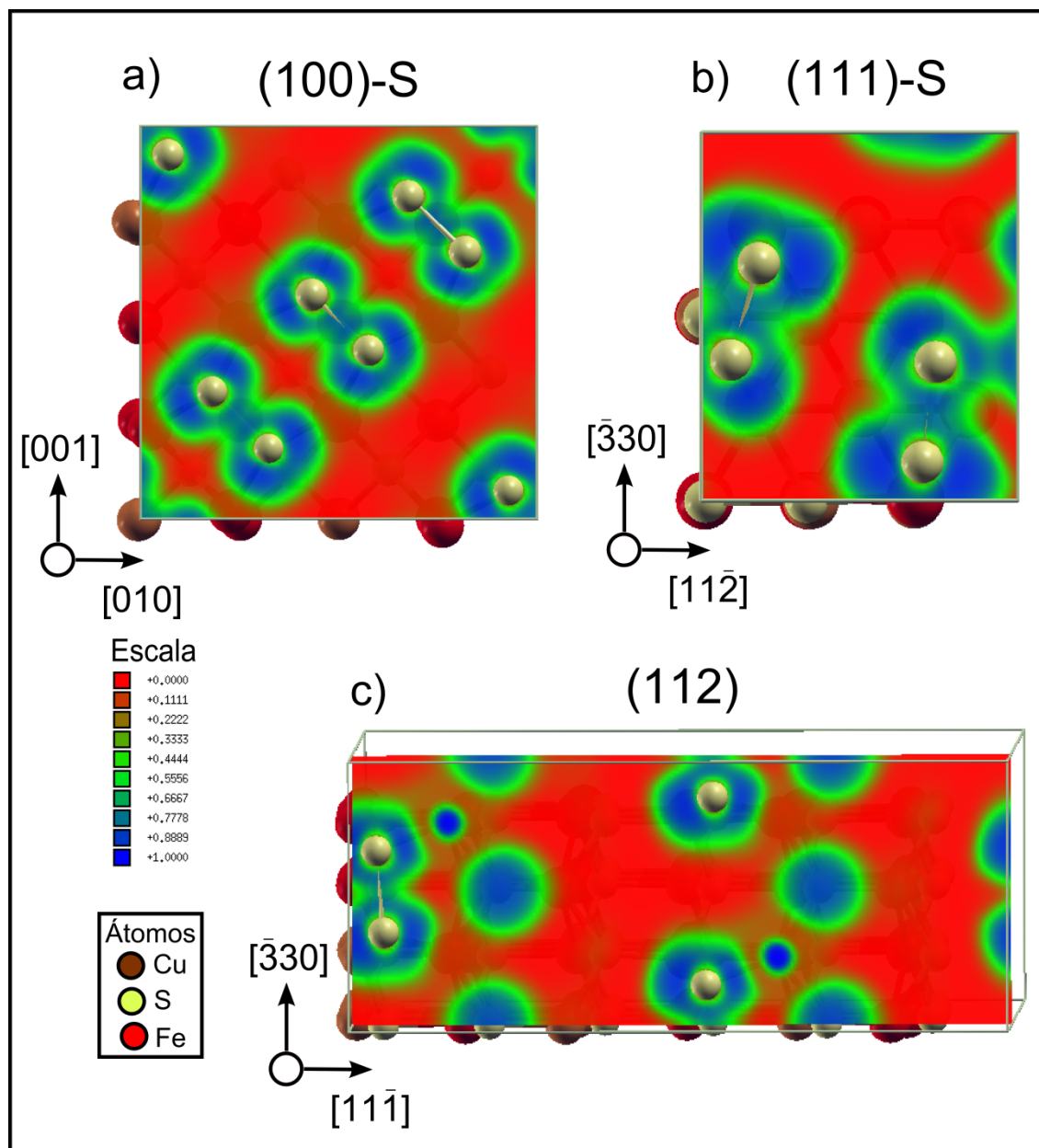


Figura A1.1: Funções de localização de elétrons da superfícies a) (100)-S, b) (111)-S e (112) no plano que contém o dímero de enxofre.

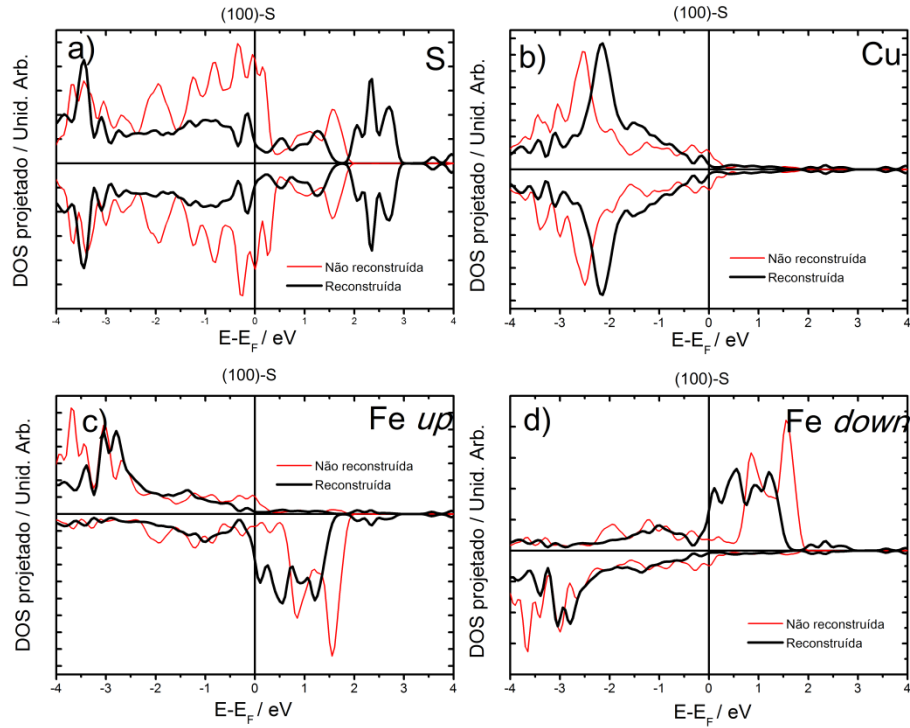


Figura A2.2: Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos de a) S, b) Cu, c) Fe up e d) Fe down, na superfície (100)-S da calcopirita.

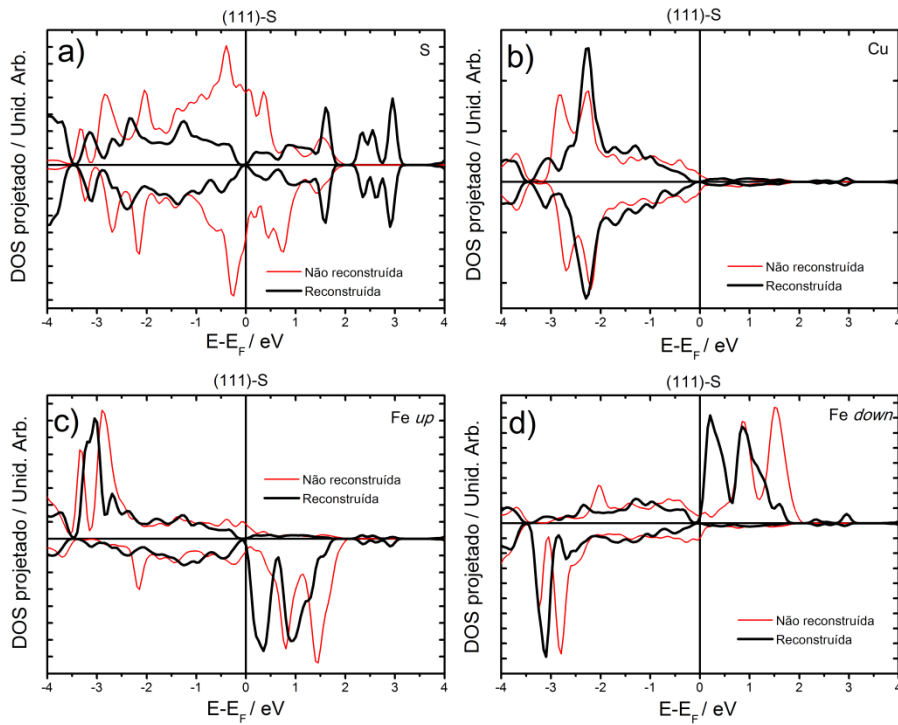


Figura A1.3: Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos de a) S, b) Cu, c) Fe up e d) Fe down, na superfície (111)-S da calcopirita.

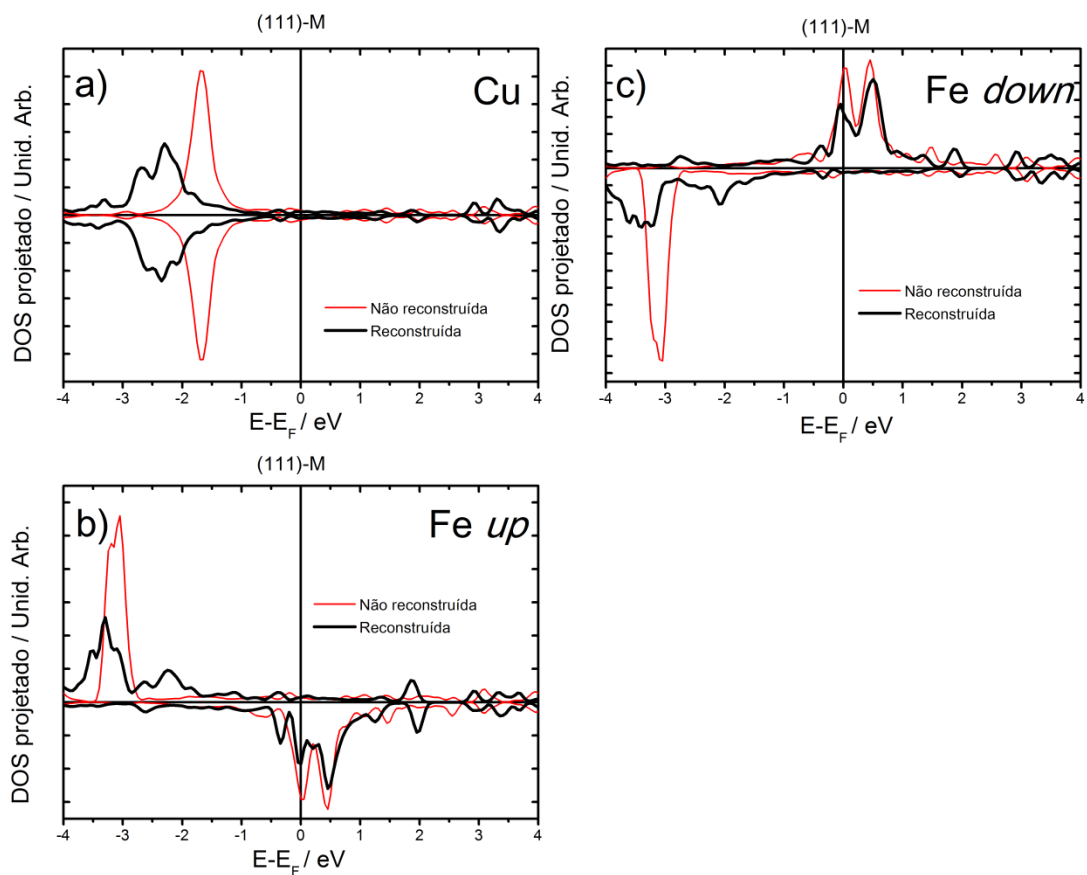


Figura A1.4: Densidade de estados eletrônicos projetados sobre os átomos de a) S, b) Cu, c) Fe up e d) Fe down, na superfície (111)-M da calcopirita.

Anexo 2: Desenvolvimento de Pseudopotenciais

Grande parte dos cálculos realizados neste trabalho foram feitos no programa SIESTA,⁹⁵ um programa que usa pseudopotenciais e funções de base numéricas. A escolha por este programa se deu por dois motivos. Primeiramente, como o intuito é estudar as superfícies da calcopirita, bem como fenômenos que ocorrem nessas superfícies, metodologias que usam bases localizadas são mais eficientes do que metodologias que usam ondas planas, como discutido anteriormente. Segundo, o SIESTA é um programa voltado para cálculos de sistemas com muitos átomos.

No entanto, para realizar os cálculos no programa SIESTA duas coisas são necessárias. É necessário desenvolver um pseudopotencial para cada um dos átomos que compõe o sistema. Sendo assim, para os objetivos deste trabalho foi necessário desenvolver pseudopotenciais para os átomos de Fe, Cu, S, O e H. Além dos pseudopotenciais foi necessário desenvolver um conjunto de funções de base numérica para cada um dos átomos citados anteriormente. Além de desenvolver tanto os pseudopotenciais quanto as bases numéricas é necessário testar se ambos são adequados para descrever o sistema de interesse. Nesta seção serão apresentados os pseudopotenciais desenvolvidos e alguns testes relativos à qualidade do pseudopotencial. Na seção seguinte será discutida a qualidade destes pseudopotenciais e das bases numéricas para a descrição de sistemas relevantes ao trabalho.

O Método de Troullier e Martins⁸⁹ foi usado para gerar pseudopotenciais para todos os átomos necessários. Na figura 3.1 é apresentada a densidade de carga de valência destes átomos avaliadas usando tanto todos os elétrons (TE) quanto pseudopotencial (PP). Os resultados mostram que, em todos os casos, as densidades de carga avaliadas usando PP coincidem com as avaliadas usando TE a partir de uma determinada distância. Este resultado aponta que o método de Troullier e Martins foi capaz de ajustar funções analíticas adequadas em todos os casos.

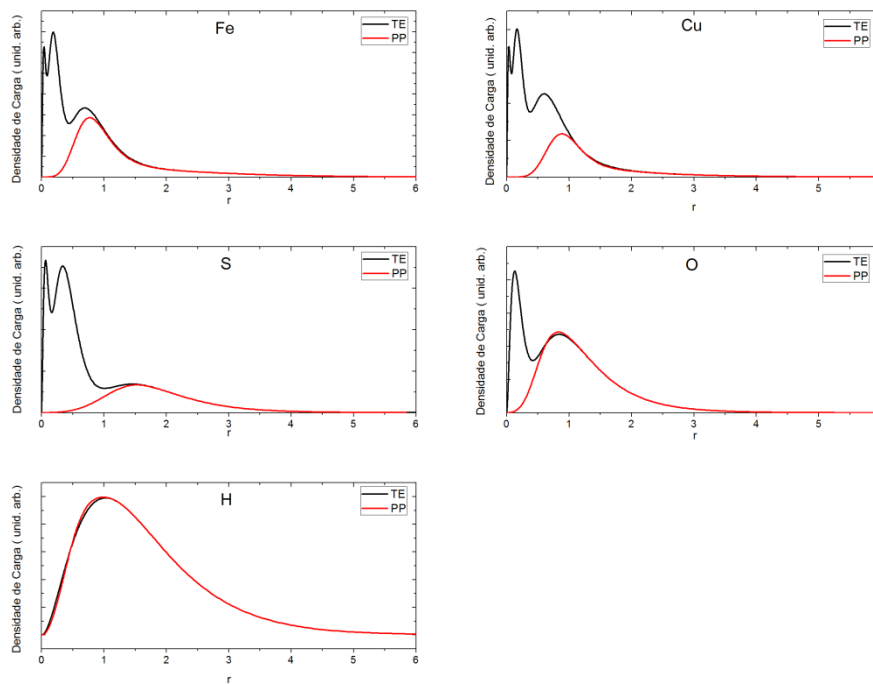


Figura A3.1: Comparação das densidades de carga de valência dos átomos de Fe, Cu, S, O e H avaliadas em um cálculo com todos os elétrons (TE) e um cálculo usando os pseudopotenciais (PP) gerados.

A capacidade do pseudopotencial de descrever um átomo em diferentes ambientes químicos pode ser avaliada calculando o átomo em diferentes estados eletrônicos usando tanto TE quanto PP. É considerado um excelente pseudopotencial aquele capaz de fornecer diferença de energia entre dois estados eletrônicos com uma precisão de até 0,001 Ry em comparação ao cálculo usando todos os elétrons. Pseudopotenciais que fornecem diferenças de energia de até 0,01 Ry são considerados bons.⁸⁷ Com o intuito de avaliar a qualidade dos pseudopotenciais gerados neste trabalho, foram feitos cálculos da energia total usando tanto todos os elétrons tratados explicitamente quanto pseudopotencial para cada um dos átomos. As configurações eletrônicas usadas para avaliar a qualidade dos pseudopotenciais estão indicadas na tabela 3.1.

Tabela A3.1: Configuração eletrônica de valência dos átomos de S, Fe, Cu e O usadas nos cálculos de energia total considerando todos os elétrons tratados explicitamente e pseudopotencial.

Configuração eletrônica	Átomo			
	S	Fe	Cu	O
1	$3s^2 3p^4$	$4s^2 3p^6 3d^6$	$4s^1 3d^{10}$	$2s^2 2p^4$
2	$3s^2 3p^{3,5} 3d^{0,5}$	$4s^1 3p^6 3d^7$	$4s^2 3d^9$	$2s^1 2p^5$
3	$3s^2 3p^{2,5} 3d^{1,5}$	$4s^0 3p^6 3d^8$	$4s^1 3d^9 4p^1$	$2s^2 2p^3 3d^1$

Nas tabelas 3.2-3.5 são apresentados as diferenças de energia entre diferentes estados eletrônicos para os átomos de enxofre, ferro, cobre e oxigênio, respectivamente. As tabelas indicam que todos os pseudopotenciais gerados nesse trabalho são bons, exceto para o enxofre que pode ser classificado como excelente. Por exemplo, para o átomo de enxofre a diferença de energia entre os estados eletrônicos $3s^2 3p^4$ e $3s^2 3p^{3,5} 3d^{0,5}$ foi avaliada como sendo 0,3178 Ry usando um cálculo com todos os elétrons e 0,3179 Ry usando pseudopotencial. Para o oxigênio os resultados também são muito bons. A diferença de energia entre as configurações $2s^2 2p^4$ e $2s^1 2p^5$ foram avaliadas como sendo 1,0923 Ry e 1,0913 Ry nos cálculo com todos os elétrons e com pseudopotenciais, respectivamente.

Tabela A3.2 Diferença de energia total para diferentes estados eletrônicos do átomo de enxofre.

Estado Eletrônico	Diferença de energia total / Ry		
	Todos os elétrons*		
	1 ^a	2 ^b	3 ^c
1 ^a	0,0000		
2 ^b	0,3178	0,0000	
3 ^c	1,1614	0,8436	0,0000
Estado Eletrônico	Pseudopotencial		
	1 ^a	2 ^b	3 ^c
	1 ^a	0,0000	
2 ^b	0,3179	0,0000	
3 ^c	1,1610	0,8431	0,0000

* Os elétrons internos são tratados explicitamente.

a) $3s^2 3p^4$, b) $3s^2 3p^{3,5} 3d^{0,5}$, c) $3s^2 3p^{2,5} 3d^{1,5}$.

Tabela A3.3: Diferença de energia total para diferentes estados eletrônicos do átomo de ferro.

Estado Eletrônico	Diferença de energia total / Ry		
	Todos os elétrons*		
	1 ^a	2 ^b	3 ^c
1 ^a	0,0000		
2 ^b	-0,0600	0,0000	
3 ^c	0,0337	0,0937	0,0000
Estado Eletrônico	Pseudopotencial		
	1 ^a	2 ^b	3 ^c
	1 ^a	0,0000	
2 ^b	-0,0554	0,0000	
3 ^c	0,0475	0,1029	0,0000

* Os elétrons internos são tratados explicitamente.

a) 4s² 3p⁶ 3d⁶, b) 4s¹ 3p⁶ 3d⁷, c) 4s⁰ 3p⁶ 3d⁸.

Tabela A3.4: Diferença de energia total para diferentes estados eletrônicos do átomo de cobre.

Estado Eletrônico	Diferença de energia total / Ry		
	Todos os elétrons*		
	1 ^a	2 ^b	3 ^c
1 ^a	0,0000		
2 ^b	0,1471	0,0000	
3 ^c	0,5018	0,3546	0,0000
Estado Eletrônico	Pseudopotencial		
	1 ^a	2 ^b	3 ^c
	1 ^a	0,0000	
2 ^b	0,1483	0,0000	
3 ^c	0,5097	0,3614	0,0000

* Os elétrons internos são tratados explicitamente.

a) 4s¹ 3d¹⁰, b) 4s² 3d⁹, c) 4s¹ 3d⁹ 4p¹.

Tabela A3.5: Diferença de energia total para diferentes estados eletrônicos do átomo de oxigênio.

Estado Eletrônico	Diferença de energia total / Ry		
	Todos os elétrons*		
	1 ^a	2 ^b	3 ^c
1 ^a	0,0000		
2 ^b	1,0923	0,0000	
3 ^c	1,0974	0,0051	0,0000

Estado Eletrônico	Pseudopotencial		
	1 ^a	2 ^b	3 ^c
1 ^a	0,0000		
2 ^b	1,0913	0,0000	
3 ^c	1,0947	0,0033	0,0000

* Os elétrons internos são tratados explicitamente.

a) $2s^2 2p^4$, b) $2s^1 2p^5$, c) $2s^2 2p^3 3d^1$.

Para os metais de transição Fe e Cu foram produzidos bons pseudopotenciais. Para o Fe, por exemplo, a diferença de energia entre as configurações eletrônicas $4s^2 3p^6 3d^6$ e $4s^0 3p^6 3d^8$ é de 0,0337 Ry e 0,0475 Ry, calculadas usando todos os elétrons e pseudopotenciais, respectivamente. Para o átomo de Cu, a diferença de energia entre as configurações $4s^1 3d^{10}$ e $4s^1 3d^9 4p^1$ foram calculadas como sendo 0,5018 Ry e 0,5097 Ry usando, novamente, todos os elétrons e pseudopotencial, respectivamente.

Apesar de no caso dos metais de transição os pseudopotenciais avaliarem a diferença de energia entre os estados eletrônicos com um erro maior do que 0,001 Ry quando comparado ao cálculo com todos os elétrons é importante ressaltar que gerar pseudopotenciais para metais de transição corresponde a um desafio. Métodos como de Louie e colaboradores¹²⁵ e o de Hamann e colaboradores⁸⁷ não são muito eficientes para gerar pseudopotenciais para metais de transição. O método de Troullier e Martins,⁸⁹ por sua vez, consegue produzir pseudopotenciais melhores do que os métodos citados anteriormente para esses elementos.

Anexo 3: Material Suplementar do capítulo 6

Tabela A3.1: Logaritmo natural das funções de partição translacional e rotacional das moléculas de H₂O, EtOH e MeOH calculadas ao nível PBE/6-311+G** a 298,15 K e 0,1 MPa.

Molécula	$\ln q_t$	$\ln q_r$
H ₂ O	14,915562	3,797762
EtOH	16,323451	9,742793
MeOH	15,778956	8,076380

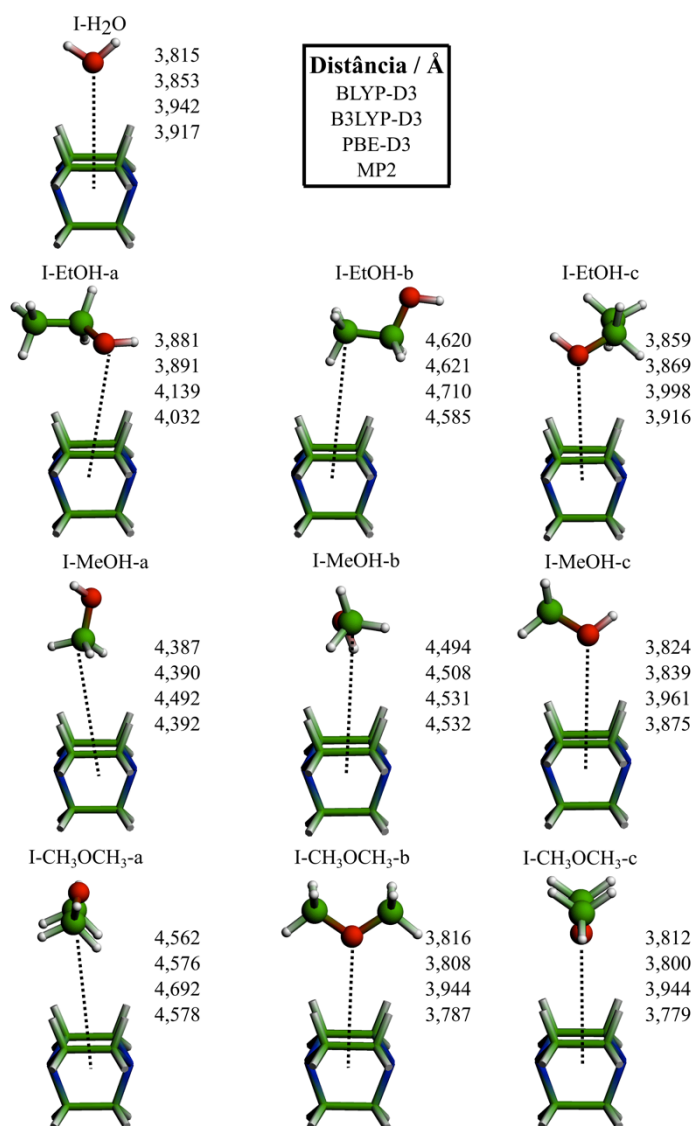


Figura A3.1: Estruturas otimizadas ao nível PBE-D3/def2-TZVPP para os complexos formados entre I (modelos de bastão) e H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ (modelo de bola e bastão). C (verde), N (azul), O (vermelho), H (branco). As distâncias intermoleculares indicados na figura foram calculados em relação a um átomo referência e a metade da distância N...N.

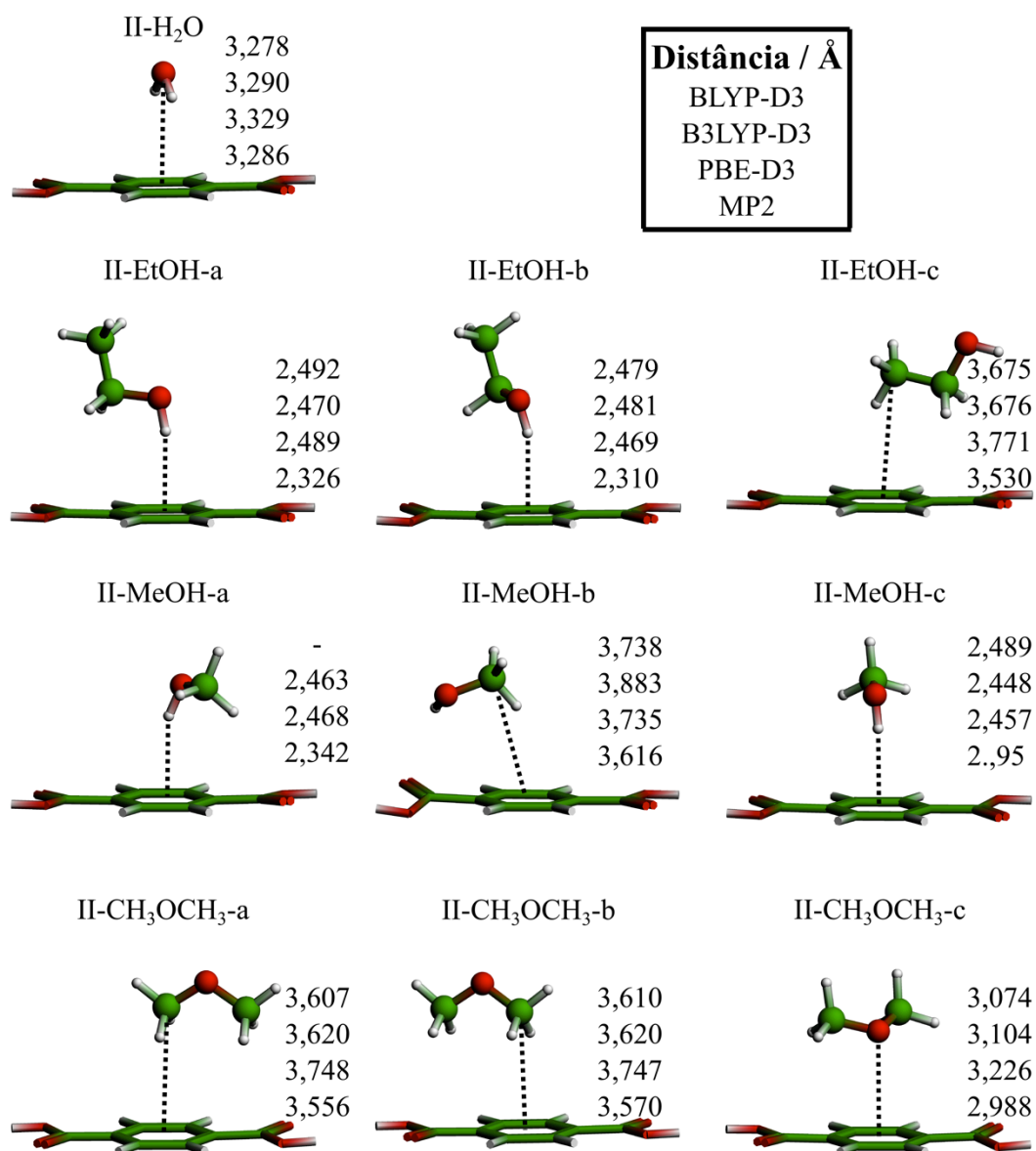


Figura A3.2: Estruturas otimizadas ao nível PBE-D3/def2-TZVPP para os complexos formados entre II (modelos de bastão) e H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ (modelo de bola e bastão). C (verde), N (azul), O (vermelho), H (branco). As distâncias intermoleculares indicados na figura foram calculados em relação a um átomo referência e o centro do anel aromático.

Tabela A3.2: Variação da Energia eletrônica (ΔE),^a correção térmica para entalpia (ΔH^T),^{a,b} entropia ($-T\Delta S$)^{a,b} e energia livre de Gibbs (ΔG)^{a,b} para a formação de complexos entre I e as moléculas de H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ calculados ao nível BLYP-D3, B3LYP-D3, PBE-D3 e MP2 com o conjunto de funções de base Def2-TZVPP.

Complexo	BLYP-D3				B3LYP-D3				PBE-D3				MP2
	ΔE	ΔH^T	$-T\Delta S$	ΔG	ΔE	ΔH^T	$-T\Delta S$	ΔG	ΔE	ΔH^T	$-T\Delta S$	ΔG	ΔE
I-H ₂ O	-9,6	5,5	25,5	21,4	-9,7	5,5	26,2	22,0	-10,4	5,2	22,1	16,9	-7,5
I-EtOH-a	-14,2	5,8	36,2	27,8	-13,6	5,7	35,0	27,1	-14,1	5,2	32,6	23,7	-10,4
I-EtOH-b	-9,0	5,5	31,5	28,0	-8,5	5,4	30,1	27,0	-9,5	4,9	28,6	24,0	-5,6
I-EtOH-c	-15,1	5,9	33,7	24,5	-14,3	5,7	35,1	26,5	-14,9	5,3	32,4	22,8	-10,5
I-MeOH-a	-7,2	5,5	31,2	29,5	-6,6	5,4	30,0	28,8	-7,6	5,0	27,1	24,5	-3,8
I-MeOH-b	-9,7	5,6	34,3	29,9	-8,9	5,5	32,6	29,2	-9,2	4,9	29,6	25,3	-10,1
I-MeOH-c	-13,3	5,7	34,5	26,9	-12,3	5,7	33,1	26,5	-12,4	5,3	29,3	22,2	-9,8
I-CH ₃ OCH ₃ -a	-8,6	5,6	35,5	32,5	-7,9	5,5	33,3	30,9	-9,4	4,9	29,9	25,4	-4,8
I-CH ₃ OCH ₃ -b	-14,9	5,8	36,8	27,7	-14,5	5,8	34,9	26,2	-14,2	5,3	30,6	21,7	-11,6
I-CH ₃ OCH ₃ -c	-14,9	5,9	36,8	27,8	-14,4	5,9	35,0	26,5	-13,9	5,4	30,4	21,9	-11,3

a) Todos os valores estão em kJ mol⁻¹. b) As propriedades termodinâmicas foram calculadas a 298,15 K e 0,1 MPa.

Table A3.3: Variação da Energia eletrônica (ΔE),^a correção térmica para entalpia (ΔH^T),^{a,b} entropia ($-T\Delta S$)^{a,b} e energia livre de Gibbs (ΔG)^{a,b} para a formação de complexos entre II e as moléculas de H₂O, EtOH, MeOH e CH₃OCH₃ calculados ao nível BLYP-D3, B3LYP-D3, PBE-D3 e MP2 com o conjunto de funções de base Def2-TZVPP.

Complexo	BLYP-D3				B3LYP-D3				PBE-D3				MP2
	ΔE	ΔH^T	$-T\Delta S$	ΔG	ΔE	ΔH^T	$-T\Delta S$	ΔG	ΔE	ΔH^T	$-T\Delta S$	ΔG	ΔE
II-H ₂ O	-6,8	5,5	25,3	24,0	-10,6	5,3	26,2	20,9	-11,0	4,0	23,0	16,0	-8,2
II-EtOH-a	-12,1	5,5	30,4	23,8	-15,2	5,6	38,3	28,7	-15,7	4,9	31,8	21,0	-14,9
II-EtOH-b	-11,3	5,4	29,6	23,7	-15,2	5,3	31,5	21,6	-15,1	4,9	28,7	18,5	-15,6
II-EtOH-c	-10,5	5,8	35,5	30,8	-13,8	5,6	36,4	28,2	-13,7	5,1	33,8	25,2	-13,3
II-MeOH-a	-11,7	5,8	35,4	29,5	-14,7	5,4	30,9	21,6	-14,5 ^c	-	-	-	-13,3
II-MeOH-b	-15,1	6,1	37,7	28,7	-19,6	5,9	36,7	23,0	-21,3	5,7	31,1	15,5	-16,4
II-MeOH-c	-10,4	5,5	32,8	27,9	-14,2	5,2	31,0	22,0	-14,6	4,9	28,2	18,5	-13,3
II-CH ₃ OCH ₃ -a	-9,4	5,9	37,9	34,4	-13,0	5,6	36,4	29,0	-13,5	5,1	32,7	24,3	-12,2
II-CH ₃ OCH ₃ -b	-9,3	5,9	37,9	34,5	-12,9	5,6	36,8	29,5	-13,4	5,2	33,2	25,0	-12,1
II-CH ₃ OCH ₃ -c	-11,7	5,7	39,6	33,6	-14,8	5,4	37,8	28,4	-14,6	5,0	34,1	24,5	-14,6

a) Todos os valores estão em kJ mol⁻¹. b) As propriedades termodinâmicas foram calculadas a 298,15 K e 0,1 MPa.

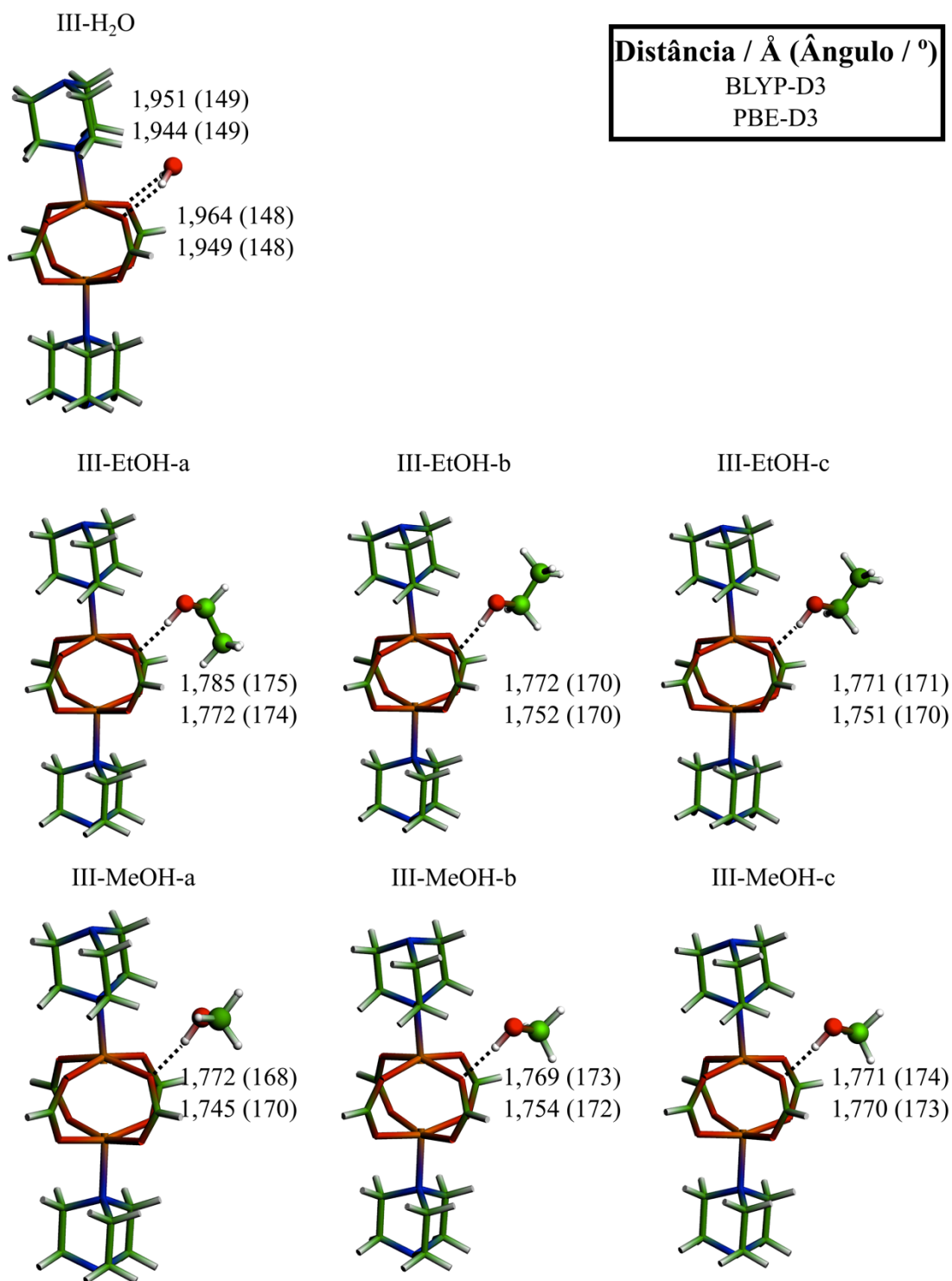


Figura A3.3: Estruturas otimizadas ao nível PBE-D3/def-SV(P) para os complexos formados entre III (modelos de bastão) e H₂O, EtOH e MeOH (modelo de bola e bastão). Zn (laranja), C (verde), N (azul), O (vermelho), H (branco). A linha tracejada refere-se à distância da ligação de hidrogênio e o ângulo é o ângulo formado pelo oxigênio do carboxilato e o hidrogênio e oxigênio da molécula adsorvida.

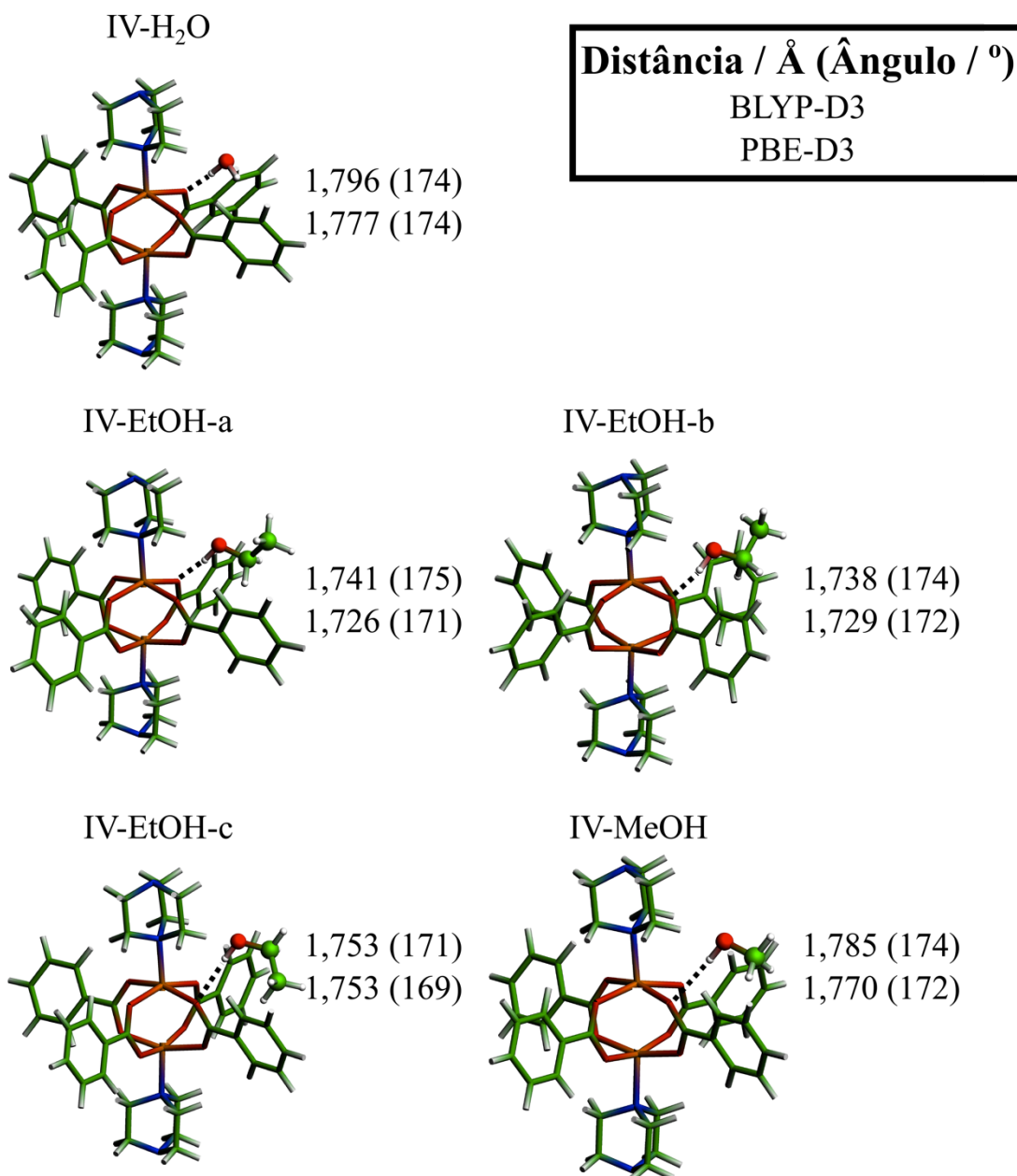


Figura A3.4: Estruturas otimizadas ao nível PBE-D3/def-SV(P) para os complexos formados entre IV (modelos de bastão) e H₂O, EtOH e MeOH (modelo de bola e bastão). Zn (laranja), C (verde), N (azul), O (vermelho), H (branco). A linha tracejada refere-se à distância da ligação de hidrogênio e o ângulo é o ângulo formado pelo oxigênio do carboxilato e o hidrogênio e oxigênio da molécula adsorvida.

Tabela A3.4: Variação da Energia eletrônica (ΔE),^a correção térmica para entalpia (ΔH^\ddagger),^{a,b} entropia ($-T\Delta S$)^{a,b} e energia livre de Gibbs (ΔG)^{a,b} para a formação de complexos entre III e IV e as moléculas de H₂O, EtOH e MeOH calculados ao nível BLYP-D3 e PBE-D3 com o conjunto de funções de base Def-SV(P).

Complexo	BLYP-D3				PBE-D3			
	ΔE	ΔH^\ddagger	$-T\Delta S$	ΔG	ΔE	ΔH^\ddagger	$-T\Delta S$	ΔG
III-H ₂ O	-44,5	9,6	44,3	9,4	-41,1	8,8	40,2	7,9
III-EtOH-a	-51,5	8,4	50,0	6,9	-48,0 ^c	-	-	-
III-EtOH-b	-46,9	7,8	46,4	7,3	-44,8	7,1	45,6	7,9
III-EtOH-c	-46,8	7,7	45,5	6,4	-44,7	6,9	46,9	9,1
III-MeOH-a	-41,9	7,6	45,2	10,9	-41,0	7,1	43,8	9,9
III-MeOH-b	-45,3	7,8	45,7	8,2	-43,8	7,1	45,6	8,9
III-MeOH-c	-45,3	7,8	46,5	9,0	-43,7	7,1	45,9	9,3
IV-H ₂ O	-49,1	9,3	48,5	8,7	-45,8	8,8	47,7	10,7
IV-EtOH-a	-55,1	9,0	51,5	5,4	-54,2	7,8	51,2	4,8
IV-EtOH-b	-58,9	9,0	53,0	3,1	-54,4	7,7	51,7	5,0
IV-EtOH-c	-60,8	9,1	52,8	1,1	-56,2	7,9	50,0	1,7
IV-MeOH	-55,2	8,8	50,8	4,4	-51,7	7,9	49,3	5,5

a) Todos os valores estão em kJ mol⁻¹. b) As propriedades termodinâmicas foram calculadas a 298,15 K e 0,1 MPa. c) Essa estrutura não corresponde a um mínimo na superfície de energia potencial.

Anexo 4: Curriculum Vitae

Guilherme Ferreira de Lima
Curriculum Vitae

Junho/2013

Guilherme Ferreira de Lima
Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome Guilherme Ferreira de Lima
Filiação Olavo Ferreira da Silva e Lindalva Maria da Silva
Nascimento 29/09/1984 - Belo Horizonte/MG - Brasil

Formação acadêmica/titulação

- 2010 -** Doutorado em Química.
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil
com período sanduíche em Jacobs University Bremen-Alemanha
(Orientador : Thomas Heine)
Título: Estrutura e Reatividade da Superfície da Calcopirita e Mecanismo de Separação da Mistura Etanol-Água em *Metal-Organic Frameworks*.
Orientador: Hélio Anderson Duarte
Co-orientador: Heitor Avelino de Abreu
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2008 - 2010** Mestrado em Química.
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil
Título: Desenvolvimento e teste de um modelo QM/MD/PCM para descrever solvatação e reações em solução usando resposta linear,
Ano de obtenção: 2010
Orientador: Hélio Anderson Duarte
Co-orientador: Josefredo Rodrigues Pliego Jr.
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2004 - 2007** Graduação em Química Diurno.
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil
Iniciação Científica: Outubro de 2004 a Dezembro de 2006
Orientador: Hélio Anderson Duarte
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
-

Formação complementar

- 2012 - 2012** *School on Topological Crystal Chemistry.*
Stockholm University, SU, Stockholm, Suécia
- 2012 - 2012** Curso de curta duração em Química Inorgânica Supramolecular.
Universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF, Juiz De Fora, Brasil
- 2012 - 2012** Técnicas de Determinação de Mecanismo de Reações.
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil
- 2011 - 2011** *Computer Simulations on Nanotechnology for Environmental.*
Jacobs University Bremen, Jacobs, Bremen, Alemanha
- 2009 - 2009** *Computational Chemistry and Physics at the Nanoscale.*
Technische Universität - Dresden, TU-DRESDEN, Alemanha
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Química Inorgânica Supramolecular.
Universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF, Juiz De Fora, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Fundamentos de Química Forense.
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Química Computacional: A Química como Ciência teo..
Universidade Federal de São João Del-Rei, UFSJ, Sao Joao Del Rei, Brasil
- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Química Teórica - Uma ferramenta importante.
Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, Brasil
- 2003 - 2003** Curso de curta duração em O funcionamento da Química: Articulando Fenômenos.
Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, Brasil
-

Atuação profissional

1. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Vínculo institucional

2010 - 2011 Vínculo: Professor Voluntário , Enquadramento funcional: Voluntário , Carga horária: 4, Regime: Parcial

Atividades

08/2010 - 05/2011 Graduação, Química

Disciplinas ministradas:

Química Inorgânica Experimental - 30h - 1º semestre de 2011 , Química Inorgânica Experimental - 60h - 2º semestre de 2010

2. Cooperativa dos Profissionais em Educação de MG - COOPEMIG

Vínculo institucional

2007 - 2007 Vínculo: Estagiário , Enquadramento funcional: Professor , Carga horária: 8, Regime: Parcial

3. Associação pela Redefinição do Acesso ao Ensino de Estudantes da UFMG - PRÉ-UFMG

Vínculo institucional

2005 - 2007 Vínculo: Professor , Enquadramento funcional: Estagiário , Carga horária: 16, Regime: Parcial

Produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. **de Lima, Guilherme F.**, Mavrandonakis, Adreas, De Abreu, Heitor A., Duarte, Hélio A., Heine, Thomas
Mechanism of Alcohol-Water Separation in Metal-Organic Frameworks. *Journal of Physical Chemistry. C.* v.117, p.4124 - 4130, 2013.
2. Lula, Ivana, De Sousa, Frederico B., Denadai, Ângelo M.L., **de Lima, Guilherme Ferreira**, Duarte, Hélio Anderson, dos Mares Guia, Thiago R., Faljoni-Alario, Adelaide, Santoro, Marcelo M., de Camargo, Antônio C.M., dos Santos, Robson A.S., Sinisterra, Rubén D.
Interaction between bradykinin potentiating nonapeptide (BPP9a) and β -cyclodextrin: A structural and thermodynamic study. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems* v.32, p.244 - 253, 2012.
3. de Oliveira, Cláudio, **de Lima, Guilherme Ferreira**, de Abreu, Heitor Avelino, DUARTE, Hélio Anderson
Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces - A DFT Study. *Journal of physical chemistry. C.*, v.116, p.6357 - 6366, 2012.
4. **de Lima, Guilherme Ferreira**, Duarte, H. A, de Abreu, Heitor Avelino, de Oliveira, Cláudio
Sulfuric and hydrochloric acid adsorption on the reconstructed sulfur terminated (001) chalcopyrite surface. *International Journal of Quantum Chemistry.* v. 112, 3216-3222, 2012.
5. **de Lima, Guilherme Ferreira**, Pliego, Josefredo R., Duarte, Hélio Anderson
Stability of hydroxylamine isomers in aqueous solution: Ab initio study using continuum, cluster-continuum and Shells Theory of Solvation. *Chemical Physics Letter*, v.518, p.61 - 64, 2011.
6. **de Lima, Guilherme Ferreira**, de Oliveira, Cláudio, de Abreu, Heitor Avelino, Duarte, Hélio Anderson
Water Adsorption on the Reconstructed (001) Chalcopyrite Surfaces. *Journal of physical chemistry. C.* , v.115, p.10709 - 10717, 2011.
7. **de LIMA, Guilherme Ferreira**, Duarte, He?lio Anderson, Pliego, Josefredo R.
Dynamical Discrete/Continuum Linear Response Shells Theory of Solvation: Convergence Test for NH_4^+ and OH^- Ions in Water Solution Using DFT and DFTB Methods. *Journal of Physical Chemistry. B.* , v.114, p.15941 - 15947, 2010.

8. Damázio I., Moura F. C.C., Araujo M.H., Alvez T. M. A., Lago R. M., **de LIMA, Guilherme Ferreira**, DUARTE, Hélio Anderson, Augusti R.
The Iodide-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide: Mechanistic Details of an Old Reaction as Revealed by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Monitoring. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.19, p.1105 - 1110, 2008.

9. **de LIMA, Guilherme Ferreira**, Heine T., DUARTE, Hélio Anderson
Structure and Dynamics of Angiotensin (1-7) Vasoactive Peptide in Aqueous Solution at the Density-Functional Based Tight-Binding Level. *Macromolecular Symposia.* , v.254, p.80 - 86, 2007.

10. Iula i, Denadai A.L., Resende J.M., de Sousa F.B., **de LIMA, Guilherme Ferreira**, DUARTE, Hélio Anderson, Pilo-Veloso D., Heine T., Santos R.A.S, Sinisterra R.D
Study of angiotensin-(1–7) vasoactive peptide and its β -cyclodextrin inclusion complexes: Complete sequence-specific NMR assignments and structural studies. *Peptides (New York, N.Y. 1980).* , v.28, p.2199 - 2210, 2007.

Capítulos de livros publicados

1. **de Lima, Guilherme Ferreira**, Heine T., Duarte, Hélio Anderson
Molecular dynamics of polypeptides and their inclusion compounds with β -cyclodextrin in aqueous solution using DC DF-SCC-DFTB approach In: *Advances in Quantum Chemistry: QM/MM ed.Londres : Academic Press*, 2010, v.59, p. 145-180.

2. **de Lima, Guilherme Ferreira**, de Abreu, Heitor Avelino, Duarte, Hélio Anderson
Surface Reactivity of the Sulfide Minerals
Specialist Periodical Report – Royal Society of Chemistry (Aceito).

Produção técnica

Demais produções técnicas

1. **de Lima, Guilherme Ferreira**, de Oliveira C, de Abreu H. A., DUARTE, Hélio Anderson
Surface relaxation of the chalcopyrite surface, 2010. (Relatório de pesquisa)

Eventos

Participação em eventos

1. **X Workshop em Física Molecular e Espectroscopia**, 2012. (Congresso)
Uso de Metal-Organic Frameworks para a Produção de Bioetanol - um estudo DFT.
2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **MOF-2012**, 2012. (Congresso)
Water-alcohol separation in MOF: a theoretical study on the interaction between linkers in $Zn_2(BDC)_2(TED)$ and water, EtOH, MeOH and CH_3OCH_3 .
3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica**, 2011. (Simpósio)
DFT Study on the System Nalidixic Acid/Thymine.
4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **World Association of Theoretical and Computational Chemist**, 2011. (Congresso)
Water Adsorption on the Reconstructed (001) Chalcopyrite Surface.
5. **XI deMon Developer's Workshop**, 2011. (Congresso)
6. Apresentação Oral no(a) **IX Encontro da SBPMat**, 2010. (Encontro)
Theoretical investigation of chalcopyrite surfaces.
7. **International Workshop on Density Functional Theory - Present and Future Challenges**, 2010. (Congresso)
8. Apresentação de Poster / Painel no(a) **23º Encontro Regional da SBQ-MG**, 2009. (Congresso)
Energia Livre de Solvatação dos Íons NH_4^+ , H_3O^+ , OH^- e CN^- através de Cálculos DFT/DFT-TB/Resposta Linear/PCM.
9. Apresentação Oral no(a) **XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica**, 2009. (Simpósio)
Energia Livre de Solvatação dos íons NH_4^+ , H_3O^+ , OH^- e CN^- através de cálculos DFT/DFT-TB/Resposta Linear/PCM..
10. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica**, 2009. (Simpósio)
Energia Livre de solvatação dos íons NH_4^+ , H_3O^+ , OH^- e CN^- através de cálculos DFT/DFT-TB/Resposta Linear/PCM..
11. Apresentação Oral no(a) **XXII Encontro Regional da SBQ-MG**, 2008. (Encontro)
Energia Livre de Solvatação do Íon Amônio através de Dinâmica Molecular e PCM.
12. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXII Encontro Regional da SBQ-MG**, 2008. (Encontro)

Energia Livre de Solvatação do Íon Amônio através de Dinâmica Molecular e PCM..

13. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XIV Simposio Brasileiro de Química Teórica**, 2007. (Simpósio)

Angiotensina-(1-7): Uma Análise Estrutural e de Solvatação usando Dinâmica Molecular.

14. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XIV Simposio Brasileiro de Química Teórica**, 2007. (Simpósio)

Mecanismo de decomposição do Peróxido de Hidrogênio pelo Iodeto.

15. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XVI Semana de Iniciação Científica da UFMG**, 2007. (Outra)

Mecanismo de decomposição do Peróxido de Hidrogênio pelo Iodeto.

16. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XV Semana de Iniciação Científica da Universidade Federal de Minas Gerais**, 2006. (Outra)

Dinâmica Molecular QM/MM da Angiotensina-(1-7) em Meio Aquoso.

17. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XX Encontro Regional da SBQ-MG**, 2006. (Encontro)

Dinâmica Molecular QM/MM em Meio Aquoso da Angiotensina-(1-7) incluída com β -Ciclodextrina.

18. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XIX Encontro Regional da SBQ-MG**, 2005. (Congresso)

Dinâmica Molecular QM/MM da Angiotensina-(1-7) Solvatada.

19. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica**, 2005. (Simpósio)

Dinâmica Molecular QM/MM da Angiotensina-(1-7) Solvatada.

20. Apresentação de Poster / Painel no(a) **28 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2005. (Congresso)

Estudo Conformacional da Angiotensina-(1-7): Utilização do Método Aproximado DFTB.

21. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XIV Semana de Iniciação Científica da Universidade Federal de Minas Gerais**, 2005. (Outra)

Estudo Conformacional da Angiotensina-(1-7): Utilização do Método Aproximado DFTB.

22. **I Semana Acadêmica das Licenciaturas em Ciências Exatas**, 2003. (Outra)

23. **3 Encontro Mineiro de Ensino de Química**, 2003. (Encontro)