

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

Catarina Sampaio Furlani

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE PASSIVAÇÃO DA
SUPERFÍCIE DE ARSENOPIRITA (FeAsS) – UMA
ABORDAGEM TEÓRICA**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEX/DQ. 1.449

D. 789

Catarina Sampaio Furlani

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE PASSIVAÇÃO DA
SUPERFÍCIE DE ARSENOPIRITA (FeAsS) – UMA
ABORDAGEM TEÓRICA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química.

Orientador: Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Diniz

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

F985i Furlani, Catarina Sampaio
2021 Investigação do processo de passivação da
D superfície de arsenopirita (FeAsS) [manuscrito] : uma
abordagem teórica / Catarina Sampaio Furlani. 2021.
[x], 84 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Heitor Avelino de Abreu.
Coorientadora: Renata Diniz.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Sulfetos - Teses. 3.
Minas - Drenagem - Teses. 4. Resíduos - Teses. 5.
Oxidação - Teses. 6. Funcionais de densidade - Teses.
7. Adsorção - Teses. I. Abreu, Heitor Avelino de,
Orientador. II. Diniz, Renata, Coorientadora. III.
Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Investigação do Processo de Passivação da Superfície de Arsenopirita (FeAsS) - Uma Abordagem Teórica"

Catarina Sampaio Furlani

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Heitor Avelino de Abreu - Orientador
UFMG

Profa. Renata Diniz - Coorientadora
UFMG

Prof. João Paulo Ataíde Martins
UFMG

Prof. Bernardo Lages Rodrigues
UFMG

Belo Horizonte, 10 de junho de 2021.

Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Presidente de comissão**, em



10/06/2021, às 12:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Diniz, Membro de comissão**, em 10/06/2021, às 12:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Ataíde Martins, Membro de comissão**, em 10/06/2021, às 12:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bernardo Lages Rodrigues, Membro de comissão**, em 10/06/2021, às 12:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0767806** e o código CRC **FBCB350E**.

*Quando findar
Esse fim do mundo
Vou sair na rua
Quase nua
Despida de intenções
E nomes
E buscas
Só sair e olhar
Tudo que foi preciso
Não ver
Vou espiar os namorados
Nos pontos de ônibus
Escutar da banda
As confissões
De cerveja e luto
Ou luxúria
Quatro da matina
Num boteco copo-sujo
Vou beijar meu amor
Em todas as avenidas
Vou deixar que me benza
A chuva*

Isolamento #2 – Cecília Lobo

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço à minha família. Aos meus pais, Juliana e Ricardo, por todo o amor e por demonstrá-lo das mais diversas formas, por serem presentes e terem trilhado comigo todo o caminho até aqui.

Ao meu irmão, André, pela cumplicidade e por trazer nada menos que alegria em minha vida.

Ao meu companheiro, Ralf, por me mostrar todos os dias que nosso lar é em qualquer lugar, desde que tenha nós dois (e a Cora).

À Mila e ao Luis, à minha voinha Arline, ao meu avô Clodomir, às minhas tias Nádia, Cristiane e Milenka, ao meu tio Daniel, aos meus primos Vitor e Pedro e minha querida sobrinha Elis, por estarem comigo, cada um a sua forma, nesta etapa.

Agradeço também aos membros da comunidade do Departamento de Química. Principalmente ao meu orientador Prof. Heitor Avelino de Abreu, pela paciência, pela perseverança e por diversas vezes me ajudar a acreditar de novo no que eu estava construindo. Sem a sua verdadeira orientação, eu não teria terminado inteira.

À Prof^a Renata Diniz, pela coorientação e por se mostrar sempre aberta a ajudar.

À Prof^a Dayse Carvalho da Silva Martins, por ser tão atenciosa, autêntica, companheira e dedicada.

Aos professores Guilherme Ferreira de Lima e Hélio Anderson Duarte, por compartilharem tanto do seu conhecimento.

À Selma, por ter se tornado mais que uma colega e estar junto tanto nos filmes quanto nos cálculos. Aos demais amigos do GPQIT, Walber, Alexandre, Gustavo, Mateus, Vinícius, Sabrina, Beatriz e Victor. Às colegas do DQ, Natália, Aline e Cláudia. Aprendi muito com vocês.

Por último, mas não menos importante, às instituições que me proporcionaram este mestrado. À Universidade Federal de Minas Gerais, ao Departamento de Química, e aos órgãos de fomento à pesquisa: CAPES, CNPq, FAPEMIG e INCT-Acqua.

Sumário

Agradecimentos	ii
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviações.....	viii
Resumo	ix
Abstract.....	x
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Metodologia	9
O Método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade (<i>DFT – Density Functional Theory</i>).....	9
Teoremas de Hohenberg e Kohn.....	15
O Formalismo Kohn-Sham	17
Funcionais de troca e Correlação	19
Conjunto de Funções de Base	20
Pseudopotenciais	24
Métodos de Pós-Processamento	25
Estrutura de Bandas.....	25
Funções de Localização de Elétrons	28
Capítulo 3 - Resultados	30
Caracterização do sistema: <i>bulk</i> , superfície e complexos	30
Critérios de convergência e caracterização estrutural e eletrônica do <i>bulk</i> e da superfície (001) da arsenopirita	30
Superfície oxidada.....	39
Espécies adsorventes	44
Adsorção de complexos na superfície	47
Capítulo 4 - Conclusões e Perspectivas	69
Perspectivas	72
Capítulo 5 - Referências bibliográficas.....	73

Lista de Figuras

Figura 1-1: Rio Sangão em Santa Catarina com água vermelha em decorrência da drenagem ácida de uma mina de carvão. Foto retirada da referência 11.....	1
Figura 1-2: Foto de um minério de arsenopirita. Imagem retirada da referência 19.	3
Figura 1-3: Mecanismo de micro encapsulamento transportador utilizando catecolato de alumínio sobre um sulfeto mineral. Imagem adaptada da referência 29.	6
Figura 1-4: Gráfico de dissolução de enxofre em função do tempo de experimento, em solução controle, com apenas catecol, com apenas alumínio e com o complexo.	8
Figura 2-1: Representação esquemática da atuação de uma pseudofunção de onda sobre uma função de onda de um elétron. Imagem retirada da referência 27, página 76.	25
Figura 2-2: Diagrama de energia potencial da rede unidimensional de átomos de sódio. Imagem adaptada da referência 91.	26
Figura 2-3: Diagrama de bandas, comparação de condutor, semicondutor e isolante. Imagem adaptada da referência 90.....	27
Figura 2-4: Zona de Brillouin para sistema cristalino monoclinico primitivo com a representação dos vetores \mathbf{k} e os pontos de alta simetria. Imagem retirada do site e banco de dados cristalográficos Bilbao, referência 94.....	28
Figura 2-5: ELF da superfície (001) da arsenopirita. Em que vermelho representa valores de ELF próximos a 1, e em azul valores de ELF próximos a 0.	29
Figura 3-1: Representação da célula unitária da arsenopirita visualizada ao longo dos eixos cristalográficos b e a.	31
Figura 3-2: Teste de convergência da energia de corte (E_{cut}). a) Variação da energia total em função dos valores de E_{cut} . b) Variação do tempo de cálculo em segundos em função dos valores de E_{cut}	32
Figura 3-3: Teste de convergência da malha de pontos \mathbf{K} . a) Variação da energia total em função dos valores da malha. b) Variação do tempo de cálculo em segundos em função dos valores da malha.....	33
Figura 3-4: Densidade de estados projetada sobre os átomos do bulk da arsenopirita.	35
Figura 3-5: Estrutura de bandas do bulk da arsenopirita.	36

Figura 3-6: Representação da superfície (001) da arsenopirita visualizada pelos eixos cristalográficos c e a, respectivamente da esquerda para a direita.	37
Figura 3-7: Representação esquemática da expansão da célula estudada para a superfície (001) da arsenopirita.	37
Figura 3-8: Densidade de estados da superfície (001) projetada sobre os átomos da arsenopirita.....	38
Figura 3-9: Representações da superfície (001) da arsenopirita com a) 2 moléculas de água e uma de oxigênio adsorvidas, vista pelo eixo b e b) visualizada pelo eixo c, com átomos de interesse enumerados. A mesma superfície c) com 4 moléculas de água e uma molécula de oxigênio adsorvidas e dissociadas em hidroxilas, vista pelo eixo b e d) vista pelo eixo c, com átomos de interesse enumerados.	40
Figura 3-10: Densidade de estados da superfície (001) com a) duas moléculas de água e uma molécula de oxigênio adsorvidas e b) quatro moléculas de água e uma de oxigênio adsorvidas.	41
Figura 3-11: ELF da superfície (001) da arsenopirita com a adsorção de a) O ₂ e 2H ₂ O, b) superfície com O ₂ e 4H ₂ O e c) superfície sem adsorventes.	42
Figura 3-12: Representação do complexo [Al(cat)(OH)]. Os átomos marrons são carbono, os vermelhos são oxigênio, o azul é alumínio e os brancos são de hidrogênio.	45
Figura 3-13: a) Representação da molécula de catecol e b) representação da molécula o-benzoquinona, ambas com as respectivas identificações dos átomos. Os átomos marrons são carbono, os vermelhos são oxigênio e os brancos são hidrogênio.	46
Figura 3-14: Representações da superfície (001) da arsenopirita com um átomo de alumínio adsorvido inicialmente sobre o sítio de a) As, b) Fe e c) S. Gráficos de ELF referentes a cada uma das estruturas citadas.	48
Figura 3-15: Superfície da arsenopirita com o complexo [Al(cat)(OH)] adsorvido, ligando-se ao átomo de As.....	49
Figura 3-16: Representações da superfície da arsenopirita com o complexo [Al(cat)(OH)] e suas respectivas regiões de densidade eletrônica, em que amarelo representa a presença positiva de densidade eletrônica e azul representa presença negativa de densidade eletrônica. a) Com adição de uma 1 H ₂ O, b) 2 H ₂ O e c) 3 H ₂ O.	51
Figura 3-17: Representações dos orbitais moleculares HOMO e LUMO do complexo [Al(cat)(OH)]. Os átomos de carbono são representados pelas esferas em cinza	

escuro, de hidrogênio em cinza claro, de alumínio em rosa claro e oxigênio em vermelho.	53
Figura 3-18: Representações das inclusões do complexo [Al(cat)(OH)] no sistema da superfície (001) da arsenopirita com duas moléculas de água e uma de oxigênio. a) e b) catecolato próximo aos átomos de oxigênio; c) e d) de alumínio próximo aos de oxigênio.	55
Figura 3-19: Representações da adsorção de [Al(cat)(OH)] 3 H ₂ O na superfície (001) da arsenopirita com duas moléculas de água e uma de oxigênio.....	58
Figura 3-20: Representação das regiões com presença de densidade eletrônica positiva (amarelo) e negativa (azul) do tri-hidróxido de alumínio mono-hidratado.	59
Figura 3-21: Representação do hidróxido de alumínio ligado ao oxigênio da superfície e a sua respectiva região de diferença de densidade de cargas, onde amarelo é a presença positiva de elétrons e em azul é a região de onde saíram os elétrons.....	59
Figura 3-22: Representações das diferentes formas de adsorção do complexo [Al(cat)(OH)] na superfície com O ₂ + 4H ₂ O.....	60
Figura 3-23: Representação das regiões de diferença de densidade de cargas, em que amarelo é positivo e azul é negativo, da estrutura apresentada na Figura 3-22d.....	62
Figura 3-24: Sistema com o ligante catecolato afastado do alumínio, realizando ligação por apenas um oxigênio. A diferença de densidade de cargas tem região de densidade positiva em amarelo e de densidade negativa em azul.	63
Figura 3-25: a) Al(OH) ₃ formado pela saída do ligante catecolato. b) Aproximação do segundo Al(OH) ₃ para o processo de dimerização do hidróxido de alumínio. c) Formação do Al ₂ O(OH) ₃ , com a saída de duas moléculas de água e a ligação com o hidrogênio de uma H ₂ O. d) Retirada das duas moléculas de água do sistema, otimizando o oxi-hidróxido de alumínio sobre a superfície. Todas as figuras são acompanhadas de suas respectivas representações de diferença de densidade de cargas, em que a densidade positiva de elétrons é dada pela região em amarelo e a negativa pela azul.	65
Figura 3-26: Representação do orbital molecular LUMO do Al(OH) ₃	66
Figura 3-27: Representações da superfície da arsenopirita sob efeito de agentes oxidantes com adsorção de a) benzoquinona e b) catecol.	68

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de Energia Total e de tempo de cálculo em relação ao valor de energia de corte (E_{cut}) utilizada.	31
Tabela 2: Valores de energia total e de tempo de cálculo em relação ao valor da malha de pontos K	33
Tabela 3: Valores de comprimento de ligação no bulk da célula unitária.	34
Tabela 4: Dados cristalográficos do bulk da arsenopirita.	34
Tabela 5: Diferença do número de elétrons de valência projetados sobre os átomos da superfície original em comparação com as superfícies oxidadas.	43
Tabela 6: Valores de comprimentos de ligação em Å do complexo [Al(cat)(OH)].	45
Tabela 7: Valores de comprimentos de ligação em Å da molécula de catecol e benzoquinona.	46
Tabela 8: Valores de comprimentos de ligação do complexo [Al(cat)(OH)] ligado a superfície e comparação com seus valores originais.	49
Tabela 9: Valores de energia de adsorção do complexo [Al(cat)(OH)] com 1 H ₂ O, 2 H ₂ O e 3 H ₂ O na superfície.	50

Lista de Abreviações

- AMD – *Acid Mine Drainage*
- CME – *Carrier Micro-Encapsulation*
- DAM – Drenagem ácida de minas
- DAR – Drenagem ácida de rocha
- DFT – *Density Functional Theory*
- DOS – *Density of States*
- DRIFTS – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*
- ELF – *Electron Localization Function*
- GGA – *Generalized Gradient Approximation*
- GTO – *Gaussian Type Orbital*
- HF – Hartree-Fock
- HK – Hohenberg-Kohn
- HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*
- ICP-AES – *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy*
- KS – Kohn-Sham
- LDA – *Localized Density Approximation*
- LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- MET – Micro Encapsulamento Transportador
- NBO – *Natural Bond Orbital*
- OM – Orbitais Moleculares
- PCM – *Polarizable Continuum Model*
- PDOS – *Projected Density of States*
- PW – *Plane Waves*
- QE – Quantum Espresso
- SCF – *Self-Consistent Field*
- SEM-EDX – *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersion X-Ray*
- STO – *Slater Type Orbital*
- US - *Ultrasoft*
- UV-Vis – Ultravioleta-Visível
- XC – *Exchange and Correlation*

Resumo

O setor extrativo mineral é uma das principais fontes de desenvolvimento econômico no Brasil, e o estado de Minas Gerais tem grande dependência sobre essa indústria. Os principais minérios extraídos são o de ferro e o de ouro, sendo o segundo encontrado normalmente associado a sulfetos minerais que acabam como rejeitos. O processo conhecido como drenagem ácida de minas (DAM) ocorre pela oxidação e dissolução desses sulfetos minerais que se encontram expostos a um ambiente úmido e oxidante, levando a um grande impacto ambiental causado pelo potencial de contaminação de solo e água. Nesta dissertação será abordado um método de mitigação da DAM, o micro encapsulamento transportador (MET), aplicado à arsenopirita (FeAsS), um sulfeto mineral que quando oxidado leva à dissolução também de espécies tóxicas de arsênio.

Utilizando de metodologias DFT com ondas planas e bases localizadas, foram realizados cálculos para obter propriedades estruturais e eletrônicas da arsenopirita, tanto na forma *bulk* quanto na superfície (001), e dos agentes passivadores do método MET. Das caracterizações realizadas para a arsenopirita obteve-se parâmetros estruturais, além de evidências quanto ao seu perfil semicondutor, com grande contribuição do átomo de ferro tanto como receptor quanto como doador de elétrons. O agente passivante estudado foi o complexo [Al(cat)(OH)], em que (cat) representa o catecol, um composto sensível a interações redox, que se decompõe seletivamente sobre sulfetos minerais. Foram realizadas análises estruturais e eletrônicas destes sistemas. O método MET teve seu mecanismo estudado, com a adsorção do complexo na superfície (001) da arsenopirita previamente oxidada pela atuação de moléculas de água e de oxigênio, que se dissociaram para formar grupos hidroxila. As principais etapas analisadas foram de adsorção do complexo, a sua decomposição oxidativa, acompanhada da saída do ligante catecolato e a formação de espécies de oxi-hidróxido de alumínio que tem a função de passivar a arsenopirita, evitando a DAM. A ocorrência de cada etapa foi evidenciada por resultados da função de localização de elétrons (ELF), pela diferença de densidade de cargas – mostrando onde crescem e diminuem densidades eletrônicas compartilhadas por átomos do sistema –, e por integração da densidade de estados projetada sobre os átomos (PDOS).

Palavras-chave: arsenopirita, drenagem ácida de minas, passivação, DFT.

Abstract

The mineral extraction sector is one of the main sources of economic development in Brazil, and the state of Minas Gerais is highly dependent on this industry. The main ores mined are iron and gold; the second is usually found associated with sulfide minerals that end up as tailings. The process known as acid mine drainage (AMD) occurs by the oxidation and dissolution of these sulfide minerals that are exposed to a humid and oxidizing medium, leading to an important environmental impact caused by the potential for soil and water contamination. In this dissertation, a method for mitigating AMD, the carrier micro-encapsulation (CME), applied to arsenopyrite (FeAsS), a sulfide mineral that, when oxidized, also leads to the dissolution of toxic arsenic species.

Using DFT methodologies with plane waves and localized bases, the calculations were performed to obtain structural and electronic properties of arsenopyrite, both in bulk and on the surface (001), and of the passivating agents of the CME method. From the characterizations carried out for arsenopyrite, structural parameters were obtained, in addition to evidence regarding its semiconductor profile, with a significant contribution from the iron atom both as receptor and electron donor. The passivating agent studied was the [Al(cat)(OH)] complex, in which (cat) represents catechol, a compound sensitive to redox interactions, which decomposes selectively on mineral sulfides. Structural and electronic analyzes of these systems were carried out. The CME method had its mechanism studied, with the adsorption of the complex on the surface (001) of arsenopyrite previously oxidized by the action of water and oxygen molecules, which dissociate to form hydroxyl groups. The main steps analyzed were the adsorption of the complex, its oxidative decomposition, accompanied by the exit of the catecholate ligand and the formation of aluminum oxy-hydroxide species which has the function of passivating the arsenopyrite, avoiding AMD. The occurrence of each stage was evidenced by the results of the electron localization function (ELF), by the difference in charge density - showing where electronic densities shared by atoms in the system increase and decrease -, and by integration of the projected density of states on the atoms (PDOS).

Keywords: arsenopyrite, acid mine drainage, passivation, DFT.

Capítulo 1 - Introdução

O setor extrativo mineral é uma das principais fontes de desenvolvimento econômico no Brasil, que em 2020 suportou 63,8% do saldo da balança comercial brasileira¹. Um dos estados mais notáveis neste setor é Minas Gerais, no qual a mineração compreende 59% do seu saldo comercial². Dos produtos minerais extraídos, têm-se como principais o minério de ferro e o de ouro³, sendo o segundo encontrado normalmente associado a sulfetos minerais que acabam como rejeitos no processo de beneficiamento⁴.

Essa classe de compostos, que é caracterizada pela presença da espécie sulfeto (S^{2-}), é a classe mais importante de minérios, sendo a origem natural para a maior parte de minérios de metais não ferrosos⁵. Atualmente, os sulfetos são de interesse em pesquisas relacionadas aos rejeitos da mineração, devido ao potencial impacto ambiental causado pela oxidação e dissolução desses compostos⁶⁻⁹, que acidifica águas naturais e solo. Podendo também liberar espécies tóxicas, como ferro (Fe), arsênio (As), alumínio (Al) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), e metais pesados, dependendo de sua composição, como chumbo (Pb), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg). Esse processo é conhecido como drenagem ácida de minas (DAM), que é de origem antropogênica, ou processo de drenagem ácida de rochas (DAR), o qual pode ocorrer naturalmente¹⁰. Um exemplo que temos no Brasil é o caso de uma mina de carvão abandonada em Santa Catarina, que despeja resíduos ácidos e contaminados com metais no Rio Sangão¹¹, Figura 1-1.

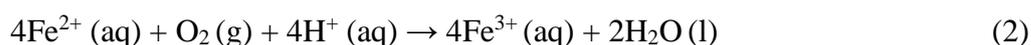
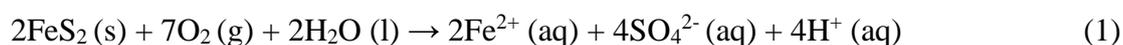
Figura 1-1: Rio Sangão em Santa Catarina com água vermelha em decorrência da drenagem ácida de uma mina de carvão. Foto retirada da referência 11.



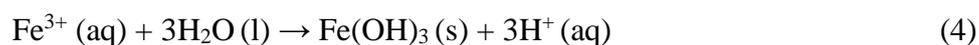
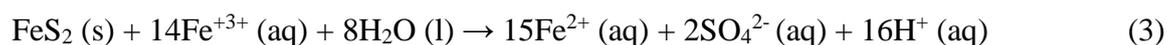
A drenagem ácida de minas ocorre em maior extensão em regiões de indústria mineradora quando abandonadas. Isso se dá porque em locais onde era bombeada a água de lençol freático, para melhorar a extração de minério, uma vez fechada a mineradora, volta a ocorrer o contato da água de ocorrência natural com as rochas que contêm sulfetos, gerando um ambiente mais propício para a oxidação dos mesmos¹².

O estado de Minas Gerais, sendo o principal estado minerador do país, é o mais exposto aos riscos de ter seus rios, solo, plantações e população afetados pela drenagem ácida de minas e pela contaminação por substâncias tóxicas. Dois casos recentes de crimes ambientais ocorridos no estado foram os rompimentos das barragens de rejeito de mineração de Mariana, em 2015, e de Brumadinho em 2019. O primeiro teve seu impacto maior ao meio ambiente, com 668 km de recursos hídricos contaminados com 40 milhões de m³ de lama do rejeito de minério de ferro^{13,14}. O mais recente, além do desastre ambiental – 12 milhões de m³ de lama¹⁵ – teve grande impacto na população, com 244 mortes e 26 desaparecidos¹⁶. Após os subsequentes desastres causados pelas barragens de rejeito, mais atenção dos órgãos controladores, da mídia e da população foi dada ao problema. Em 2019, foram identificadas, e dado início ao tratamento e reconstrução, duas barragens abandonadas no município de Rio Acima/MG, que têm alto risco de rompimento e contêm rejeito líquido e sólido de alta periculosidade da mineração de ouro, conforme classificação de barragens de mineração¹⁷. E em 2020 foram apresentados 105 projetos de lei específicos para a indústria mineral na câmara e no senado, neles os principais temas abordados foram proteção ambiental, crime ambiental e barragens¹⁸.

O sulfeto mineral mais importante, em questão de quantidade de extração e abundância, é a pirita (FeS₂). Portanto, é também o que traz maior contribuição para a formação de DAM¹⁰. Dessa forma, estudos sobre a oxidação da pirita já estão bem estabelecidos e o mecanismo aceito é mostrado nas equações 1 a 4⁶:



A depender do pH, o íon férrico (Fe⁺³) pode atuar tanto como um novo agente lixiviante na pirita, quanto como uma forma de liberar mais íons H⁺ ao se precipitar como Fe(OH)₃:



Apesar de muito importante, a pirita não é o único sulfeto mineral que contribui para a drenagem ácida de minas. A arsenopirita (FeAsS), Figura 1-2¹⁹, é um sulfeto mineral associado ao ouro, que gera DAM e, devido à sua baixa relevância econômica, é fácil de ser encontrada nos rejeitos de mineração²⁰.

Figura 1-2: Foto de um minério de arsenopirita. Imagem retirada da referência 19.

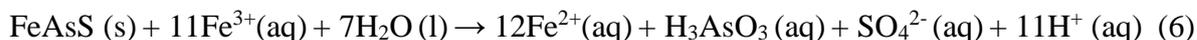
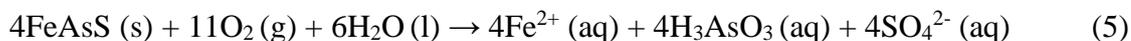


A arsenopirita é um sólido semiconductor²¹ de célula unitária monoclinica com grupo espacial $P2_1/n$ e contém diânions de arsênio e enxofre (As-S) coordenados ao ferro em geometria do tipo octaédrica, os quais se estendem ao longo do plano (001)^{20,22,23}. Apesar da estrutura de célula unitária mais aceita ser a $P2_1/c$ monoclinica, há também investigação apontando uma estrutura pseudo-ortorrômbica $C2_1/d$ ²⁴.

As primeiras publicações encontradas envolvendo o estudo da arsenopirita são datadas de 1894, por T. M. Lightfoot²⁵, estudando a reatividade oxidativa desse minério; e de 1897, por F. W. Starke, H. L. Shock e E. F. Smith²⁶, com as primeiras propostas de composição e disposição dos átomos na estrutura, propostas estas que eles mesmos denominaram como “especulativas”, devido à escassez de dados experimentais naquele momento. Em 1922, M. L. Huggins²⁷ apresenta a arsenopirita como ortorrômbica, por sua similaridade com a marcassita (FeS_2).

Tabelin e Igarashi²⁸ identificaram uma mesma tendência de lixiviação de arsênio como a de ferro (Equações 5 e 6)²⁹. Mesmo estável em ambiente redutor, a arsenopirita gera a drenagem ácida quando exposta a oxidantes comuns como o íon férrico (Fe^{3+}) e

oxigênio dissolvido em meio aquoso. Além do ácido sulfúrico, comum aos produtos oxidativos dos sulfetos, são liberadas espécies de íons arsênio tóxicas ao solo, animais e pessoas, se tornando não só um problema ambiental, mas também de saúde pública^{4,7,8,20}.



Nessas condições, a oxidação de arsenopirita apresenta uma cinética lenta, que pode ser catalisada por micro-organismos presentes no meio ambiente²⁰. Grandes volumes de rejeitos contendo a arsenopirita são anualmente dispostos em barragens controladas, local onde os minerais permanecem imersos em colunas de água, cujo meio é neutro ou levemente alcalino. Entretanto, a formação de “ilhas” de rejeitos nessas barragens tem favorecido a oxidação de FeAsS devido à exposição ao oxigênio atmosférico⁸.

Uma vez iniciado o processo de DAM em uma área, são necessárias técnicas de remediação para não afetar o ecossistema e os corpos d'água³⁰. Como a DAM é um processo que pode levar décadas, ou até séculos para acabar - exaurir as fontes de sulfetos minerais - o custo de manutenção química, energética e de mão de obra são altos. Portanto, o ideal é investir em estratégias de prevenção da formação de DAM³¹.

Como a oxidação da pirita e da arsenopirita necessita de oxigênio dissolvido em água e de micro-organismos que aceleram o processo, a DAM pode ser suprimida pela exclusão de algum desses reagentes. Então, pensando por este caminho, são desenvolvidos métodos de limitar a oxidação dos sulfetos minerais como uma contraproposta às técnicas de remediação³¹. Alguns desses métodos são:

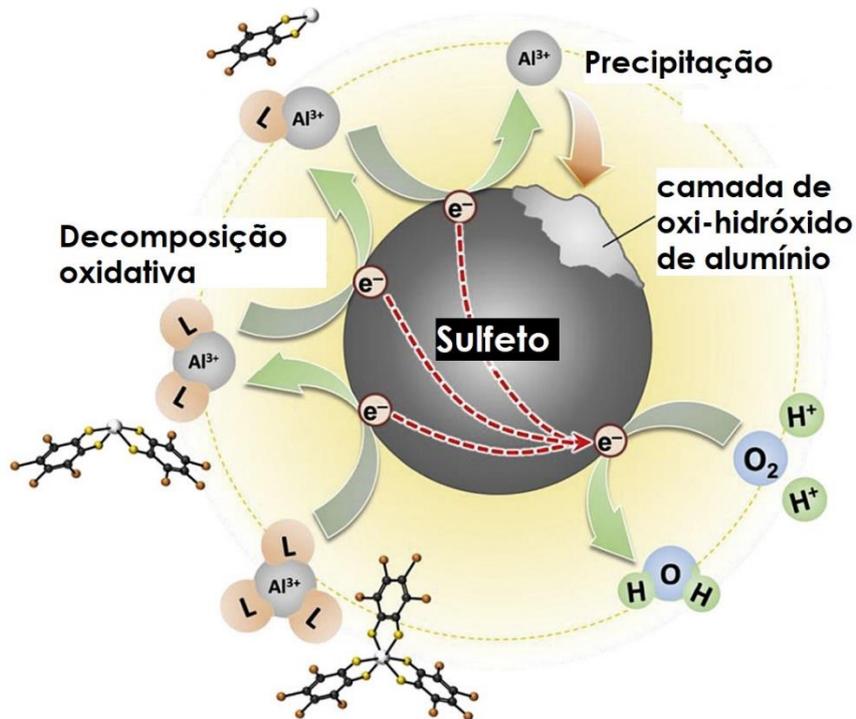
- Barreira ao oxigênio: a forma mais convencional de impedir a entrada de O₂ é a criação de uma barreira sobre o rejeito de mineração, feita de uma cobertura seca ou submersa em água³². A cobertura pode ser composta de rejeitos pobres em sulfeto^{33,34}, provenientes de outra mineração, de argila, de solo natural para reflorestamento³⁵, de materiais orgânicos³⁶ ou de resíduos industriais alcalinos³⁷.
- Bactericida: utiliza-se de surfactantes aniônicos, detergentes^{38,39}, ácidos orgânicos (por exemplo, ácidos acético e láctico) e conservantes alimentícios para inibir o crescimento de bactérias que ajudam na oxidação dos sulfetos minerais⁴⁰, levando ao controle da DAM. As bactérias conhecidas por acelerar o processo de oxidação

desses minérios são as *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus thiooxidans*¹⁰. Essas bactérias conseguem se manter em ambientes de reduzido valor de pH por impedirem que os íons H^+ penetrem em sua membrana citoplasmática, o que seria prejudicial à sua existência. Mas com a utilização desses reagentes, cada qual à sua forma, ocorre alteração na membrana, permitindo a entrada de H^+ no micro-organismo, resultando em uma diminuição da formação de DAM. Entretanto, esse método necessita manutenção, uma vez que a atividade bacteriana pode voltar quando consumidos os reagentes.

- Passivação:
 - Micro-encapsulamento: formação de recobrimentos inorgânicos protetores sobre a superfície de sulfetos minerais. Inicialmente, foi proposto que esse recobrimento ocorresse pela formação de oxidrídros de ferro originados do próprio íon Fe^{+3} da oxidação da pirita, mas que, quando submetido a condições favoráveis (pH mais elevado), precipitaria. Entretanto, para obter essas condições favoráveis, é exigido uma grande quantidade de H_2O_2 e fosfatos. O primeiro é de difícil armazenagem e manuseio, enquanto o segundo traz posteriormente problemas ambientais pela eutrofização dos corpos d'água. Para tentar sanar o problema do fosfato, desenvolveu-se outra técnica de micro-encapsulamento com silicatos, mas que ainda utiliza o peróxido de hidrogênio. Em nenhuma das técnicas foi possível observar seletividade aos sulfetos em sistemas mais complexos, como é o rejeito de mineração^{10,41-44}.
 - Micro encapsulamento transportador (MET): nesta nova estratégia propõe-se a utilização de um composto orgânico sensível a interações redox (catecol, $C_6H_4(OH)_2$), que se decompõe seletivamente sobre a superfície de sulfetos minerais por reações eletroquímicas. Por haver seletividade no processo de adsorção, ocorre a economia de reagentes. O catecol age, em sua forma aniônica bidentada, como um transportador de íons metálicos relativamente insolúveis, como o Ti^{+4} e Al^{+3} , que se adsorvem na superfície da pirita e da arsenopirita, formando uma camada protetora, impedindo a geração de DAM e a dissolução de espécies tóxicas^{29,45-51}. A Figura 1-3 ilustra o mecanismo do micro encapsulamento

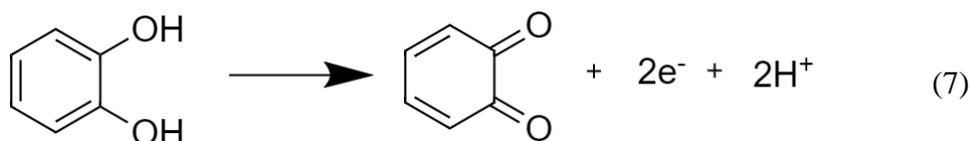
transportador, no qual o complexo é adsorvido na superfície do mineral, onde reage sendo oxidado e liberando o centro metálico, o qual precipita como camada protetora na forma de um oxi-hidróxido.

Figura 1-3: Mecanismo de micro encapsulamento transportador utilizando catecolato de alumínio sobre um sulfeto mineral. Imagem adaptada da referência 29.



Neste trabalho, é investigada a passivação da arsenopirita pelo micro encapsulamento transportador, utilizando um complexo de alumínio e catecol. Este ligante, é um grupo funcional presente em compostos orgânicos que se caracteriza pelas duas carbonilas vizinhas em um anel aromático. Aparece em diversas pesquisas relacionadas a materiais⁵²⁻⁵⁴ e biomateriais⁵⁵⁻⁵⁷. Isto porque, além de ter uma boa biocompatibilidade, suas propriedades oxidativas e capacidade de adsorção em diversas superfícies, devido a formação de ligações coordenadas e de quelatos com metais e óxidos metálicos, são muito conhecidas e desejadas na síntese de novos materiais⁵². Na Equação 7 é apresentada a reação de oxidação do catecol em quinona, com a liberação de dois elétrons. A viabilidade da utilização desse complexo é apresentada por Park *et al.* (2018)²⁹, identificando o complexo $[Al(cat)]^+_{(aq)}$ – em que (cat) é o catecolato – como o mais efetivo, dentre as possíveis espécies de complexos de alumínio com catecol, para a passivação da arsenopirita e supressão da DAM. Esses autores²⁹ também realizaram medidas de espectrofotometria em UV-Vis para caracterização do complexo $[Al(cat)]^+$;

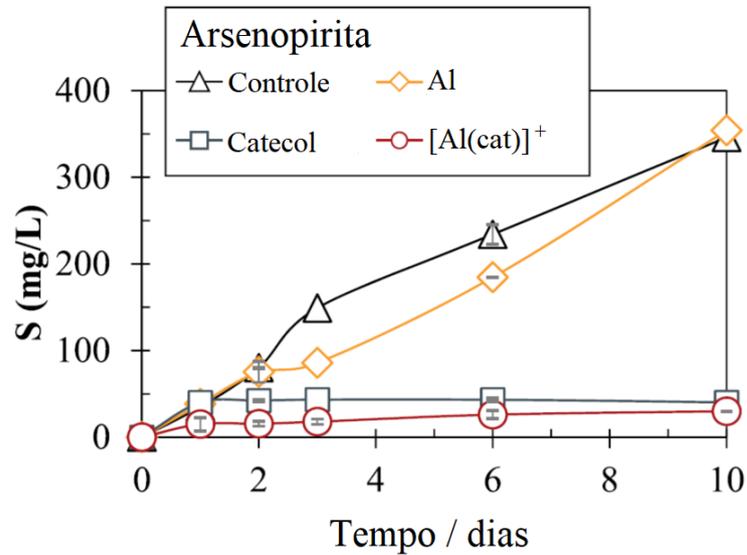
estudos eletroquímicos com Voltametria Cíclica, identificando a decomposição oxidativa do catecol como irreversível, garantindo assim uma cobertura duradoura à arsenopirita; caracterização dos produtos resultantes dos experimentos de lixiviação da arsenopirita com MET, por espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES), microscopia eletrônica (SEM-EDX) e infravermelho (DRIFTS), que comprovam a formação do oxi-hidróxido de alumínio, γ -AlO(OH), a boemita.



Outros trabalhos⁴⁵⁻⁵⁰ realizados neste seguimento utilizaram do catecol complexado a outros íons tais como Fe^{+3} , Si^{+4} e Ti^{+4} . No complexo férrico, apesar de otimizar o processo utilizando um íon onipresente nos sistemas que sofrem DAM, o efeito sobre a pirita só pode ser garantido em solução tamponada, porque em ambiente mais ácido o Fe^{+3} do oxi-hidróxido de ferro se torna novamente solúvel e volta a expor o sulfeto ao ambiente oxidativo. Por outro lado, sabendo que o íon férrico está presente mesmo nos sistemas que utilizam outros íons para MET, foi observado aprimoramento na passivação de DAM com essa associação dos íons metálicos na cobertura do sulfeto⁴⁸. Quanto ao complexo com íon Ti^{+4} apesar da passivação do sulfeto ser efetiva, a demora de mais de 14 dias para obter uma cobertura significativa para a supressão da oxidação, em adição à menor abundância deste metal, tornam o processo menos viável⁴⁹. Utilizando o Si^{+4} , que é um íon de grande abundância, tem-se maior viabilidade de execução, mas é necessária maior quantidade de reagente catecol para sintetizar o complexo^{45-47,50}.

O complexo com Al^{+3} apresentou passivação da pirita e da arsenopirita em apenas um dia de experimento, evidenciada pela diminuição na concentração de alumínio em solução e dos componentes da arsenopirita (FeAsS) em comparação ao controle²⁹. Além disso, o alumínio é um metal encontrado em DAM em concentrações relativamente altas⁵⁸, facilitando a síntese do complexo. Na Figura 1-4 é apresentado um gráfico adaptado da referência 30, evidenciando a diminuição na dissolução de enxofre no decorrer dos dias pelo tratamento com o complexo $[\text{Al}(\text{cat})]^+$ em comparação com o controle.

Figura 1-4: Gráfico de dissolução de enxofre em função do tempo de experimento, em solução controle, com apenas catecol, com apenas alumínio e com o complexo.



O objetivo deste trabalho é apresentar a estrutura, as propriedades eletrônicas e caracterizações a nível molecular da interação de complexos de alumínio e catecol com a superfície (001) da arsenopirita, além de outras espécies presentes no meio oxidativo. A superfície utilizada já foi definida como a preferencial para clivagem e para sofrer oxidação na DAM em um trabalho desenvolvido em nosso grupo de pesquisa⁵⁹.

Capítulo 2 - Metodologia

O Método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade (*DFT – Density Functional Theory*)

A química quântica tem como objetivo central compreender propriedades atômicas e moleculares e a natureza de interações. A busca por estas respostas é feita ao tentar obter soluções para a equação de Schrödinger⁶⁰, Equação 1, o que em geral não é possível sem aproximações. Logo, procura-se o desenvolvimento de métodos aproximados, e o primeiro a ser trabalhado aqui é o método de Hartree-Fock, no qual deseja-se encontrar a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico utilizando sua função de onda^{61,62}.

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

Primeiro, para encontrar a energia de um sistema com vários elétrons, é necessário definir um Hamiltoniano (H) que contemple todas as interações que ocorrem no sistema, o qual é descrito por sua função de onda (Ψ). Na Equação 2 é apresentado o Hamiltoniano, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, com os termos de energia cinética do elétron, energia de atração elétron-núcleo, energia de repulsão elétron-elétron e energia de repulsão núcleo-núcleo, com N elétrons e M núcleos. Uma forma mais simplificada de ter esta equação é utilizando unidades atômicas, Equação 3⁶¹. Como desejamos trabalhar com um problema eletrônico, o último termo que trata apenas da interação de núcleos torna-se uma constante e não será abordado no desenvolvimento posterior.

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2)$$

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

Para descrever cada elétron, vamos abordar o conceito de spin orbital, que é uma função de onda de um elétron formada pelos componentes espacial ($\Psi(\mathbf{r})$) e de spin ($\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$), Equação 4. Estas duas funções são ortonormalizadas e por consequência seguem o delta de Kronecker, Equações 5 e 6.

Observa-se que a partir da Equação 5 as funções são apresentadas de forma diferente, passa a ser utilizada a notação de Dirac, também conhecida como *bracket*. Que representa o produto interno de funções, em que Ψ_i é a função conjugada de Ψ_j .

$$\chi(1) = \begin{cases} \Psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \Psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (4)$$

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, se \Psi_i = \Psi_j \\ 0, se \Psi_i \neq \Psi_j \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha(\omega) | \alpha(\omega) \rangle &= \langle \beta(\omega) | \beta(\omega) \rangle = 1 \\ \langle \alpha(\omega) | \beta(\omega) \rangle &= \langle \beta(\omega) | \alpha(\omega) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Esta função de onda tem três variáveis espaciais (x, y, z) e uma variável de spin (α ou β). Portanto, a função de onda multieletrônica de um sistema com N elétrons deve ter 4N variáveis (Equação 7), além de atender três propriedades muito importantes: (i) ser contínua e suave, porque deve ser derivável em qualquer ponto; (ii) quadraticamente integrável, para calcular a energia média por meio de integrais; e (iii) ser antissimétrica em relação a troca de quaisquer variáveis entre dois elétrons, respeitando o princípio de exclusão de Pauli⁶³. Uma forma de tratar a função de onda como spin orbital e garantir essas propriedades é usar um determinando de Slater⁶⁴, Equação 8, em que $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é a constante de normalização e χ são os spin orbitais.

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, w_1, \dots, x_N, y_N, z_N, w_N) \quad (7)$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(1) & \chi_i(2) & \dots & \chi_i(N) \\ \chi_j(1) & \chi_j(2) & \dots & \chi_j(N) \\ \chi_k(1) & \chi_k(2) & \dots & \chi_k(N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_N(1) & \chi_N(2) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Observa-se neste determinante que cada coluna se refere a um elétron e cada linha a um spin orbital. Interpreta-se que todos os elétrons podem ocupar todos os spin orbitais,

de acordo com o princípio quântico da indistinguibilidade. Além disso, pelas propriedades dos determinantes, têm-se que a troca de duas linhas ou colunas muda o sinal do determinante, garantindo a antissimetria da função de onda, e duas linhas ou colunas iguais implicam em um determinante igual a zero. Isto seguindo o princípio de exclusão de Pauli, uma vez que $\chi_i = \chi_j$ seriam dois spin orbitais iguais e teriam os mesmos quatro números quânticos. Uma consequência é que dois elétrons de mesmo spin não podem se aproximar um do outro, porque se eles têm coordenadas espaciais iguais, devem ter spin diferentes.

Para obter a menor energia possível utilizando a função de onda na forma de um determinante de Slater ($|\Psi\rangle = |\chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_N(N)\rangle$) e do operador Hamiltoniano seguem as Equações 9 - 11:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (9)$$

$$E = \left\langle \chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_N(N) \left| - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_N(N) \right\rangle \quad (10)$$

$$E = \left\langle \chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_N(N) \left| h(i) + \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_N(N) \right\rangle \quad (11)$$

Em que $h(i) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ é a integral de um elétron, que conta com os termos de energia cinética do elétron e de atração elétron-núcleo, e $\frac{1}{r_{ij}}$ é a integral de dois elétrons, referente a energia de repulsão elétron-elétron. Este último termo é o único que não tem descrição exata e é o problema que vai percorrer toda a mecânica quântica aplicada a sistemas multieletrônicos. Podemos expandi-lo em dois operadores: de Coulomb (J) e de Troca (K) de acordo com as Equações 12 – 15.

$$E = \left\langle \chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_N(N) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_N(N) \right\rangle \quad (12)$$

$$\begin{aligned} E &= \iint d1d2 \left[\chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_j(2) \right] \\ &\quad - \iint d1d2 \left[\chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(1) \right] \\ &= \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

$$J(1) \chi_i(1) = \left[\int d2 \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(2) \right] \chi_i(1) \quad (14)$$

$$K(1)\chi_i(1) = \left[\int d2 \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(2) \right] \chi_j(1) \quad (15)$$

O operador de Coulomb (J) avalia a interação repulsiva de um determinado elétron com a distribuição de carga, integrada sobre todo o espaço, de outro elétron em outro spin orbital, e chamamos isso de campo médio. A compreensão da interação eletrônica como um campo médio no método de Hartree-Fock é o seu diferencial. Já o operador de Troca (K) não tem um análogo clássico e pode ser interpretado apenas quando opera sobre um spin orbital. De acordo com a Equação 15, observa-se que ele leva à troca dos elétrons em spin orbitais, relacionando $\chi_i(1)$ com $\chi_i(2)$ o que leva a sua avaliação sobre todo o espaço⁶².

Com o operador de um elétron ($h(i)$) e os operadores de Coulomb e de Troca é possível descrever um operador fundamental no método de Hartree-Fock, o operador de Fock, Equação 16. Com ele atuando sobre um conjunto de spin orbitais do sistema multieletrônico, de forma a determinar a energia deste sistema, chegamos a uma equação de autovalor chamada Equação de Hartree-Fock, Equação 17.

$$f(1) = h(1) + \sum J(1) + K(1) \quad (16)$$

$$f|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (17)$$

O método de Hartree-Fock é um método de otimização de função de onda, o qual tenta obter os melhores spin orbitais que descrevem o sistema. Ele explora o princípio variacional⁶⁵, em que a menor energia que se consegue obter para um sistema eletrônico é dada pela utilização da função de onda exata. Entretanto, uma limitação muito importante apresentada pelo método Hartree-Fock é a função de onda do sistema de N elétrons ser descrita apenas pelos N spin orbitais ocupados em um único determinante de Slater, portanto, o resultado nunca será exato.

Até agora foram desenvolvidas equações do tipo íntegro diferenciais, mas outra forma de trabalhar com elas, e a forma como as operamos computacionalmente, é proposta por Roothaan⁶⁶, como equações matriciais⁶¹. Essa mudança é feita pela expansão da função de onda espacial do elétron em um conjunto de funções de base, o qual é composto por funções matemáticas conhecidas. Essas funções são normalizadas, mas dificilmente são ortogonais, o que leva a um resultado diferente do delta de Kronecker.

Nesta interpretação de Roothaan a função de onda de um elétron tem apenas suas coordenadas espaciais, porque vem do conceito de Hartree-Fock-Restrito, no qual não são diferenciados os spins dos elétrons ao assumir que todos os orbitais estão duplamente ocupados, como em um sistema de camada fechada⁶¹. Na Equação 18 é mostrado como passa a ser representada a função de onda.

$$\Psi_i(1) = \sum_{v=1}^k C_{vi} \phi_v \quad (18)$$

Em que k é o tamanho da base, de forma que um número infinito de funções conseguiria descrever perfeitamente a função de onda. Na prática, este valor influencia no esforço computacional necessário para realizar o cálculo. Portanto, não deve ser um k muito grande, pelo custo computacional, nem muito pequeno de forma a prejudicar a descrição do sistema. De qualquer forma, à medida que k aumenta, o coeficiente C_{vi} diminui, então é possível determinar um valor adequado para truncar essa base e ainda ter um resultado com boa descrição física.

Aplicando esta expansão na Equação de Hartree-Fock, chegamos na Equação 19.

$$f(1) \sum_{v=1}^k C_{vi} \phi_v(1) = E_i \sum_{v=1}^k C_{vi} \phi_v(1) \quad (19)$$

Trabalhando a equação 19 ao multiplicar pelo conjunto de funções ϕ_μ^* e integrando, encontramos a matriz de Fock e a matriz de sobreposição, Equações 20 e 21 respectivamente.

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | f(1) | \phi_\nu(1) \rangle \quad (20)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (21)$$

Reescrevendo a Equação 19 com a 20 e 21, temos a Equação de Hartree-Fock-Roothaan, Equações 22 e 23.

$$\sum_{v=1}^k F_{\mu\nu} C_{vi} = E_i \sum_{v=1}^k S_{\mu\nu} C_{vi} \quad (22)$$

$$FC = SCE \quad (23)$$

Como a matriz $F_{\mu\nu}$ vem do operador de Fock, dentro dela vêm também representadas as matrizes dos operadores de um elétron, $H_{\mu\nu}^{core}$, e de dois elétrons, $G_{\mu\nu}$. Na primeira há também as matrizes de energia cinética do elétron e de energia potencial de atração elétron-núcleo, enquanto na última estão os operadores de Coulomb e de troca. Ao operar a matriz de dois elétrons sobre os conjuntos de função de base, é obtida mais uma matriz muito importante, a matriz de densidade P , que resulta da interação elétron-elétron.

A matriz de densidade, também conhecida como matriz de ordem de ligação, vem da utilização da expansão da função de onda na expressão de densidade eletrônica, Equação 24.

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{\frac{N}{2}} |\psi_a(r)|^2 \quad (24)$$

Como é possível observar na equação 24, a densidade eletrônica vem da densidade de probabilidade da função de onda. E como estamos trabalhando com um sistema HF-restrito, temos que o número de orbitais espaciais é a metade do número de elétrons, N , no sistema.

A primeira vez que um sistema multieletrônico foi visualizado como uma densidade eletrônica foi no início do século XX por Drude^{67,68}, que descreveu os elétrons de um metal como um gás de elétrons livres não interagentes. Apesar de ter obtido avanços em sua pesquisa sobre condutividade térmica e elétrica, seu modelo apresenta falhas, que só vieram a ser parcialmente corrigidas por Sommerfeld⁶⁹ ao tomar a distribuição quântica de Fermi-Dirac^{70,71}, isto é, a distribuição de partículas indistinguíveis que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli⁶³. Mas, como dito anteriormente, foi corrigida apenas uma parte do problema ao trazer a descrição do sistema a uma distribuição quântica, e não clássica, de partículas, restando ainda a questão de interações dos elétrons. Então, Thomas⁷² e Fermi⁷³ utilizando da quanto-estatística trabalharam a energia cinética partindo da hipótese da distribuição uniforme dos elétrons no espaço. Com isso, obtiveram a função de energia total do sistema que inclui as interações elétron-elétron. Posteriormente, Dirac acrescenta a energia de troca a essa expressão⁷⁴.

Estes avanços na teoria que emprega a densidade eletrônica como variável principal, são os primórdios do que conhecemos como a Teoria do Funcional de Densidade (*DFT – Density Functional Theory*)^{75,76}. Esta teoria vem como uma alternativa

aos chamados métodos *ab initio*, que utilizavam da função de onda eletrônica para descrever o sistema, como é o método de Hartree-Fock. A maior vantagem da DFT que utilizamos hoje é o menor custo computacional, trazendo a possibilidade de trabalhar com sistemas maiores, como moléculas biológicas e sólidos⁷⁶. Entretanto, até o ponto desenvolvido por Thomas-Fermi-Dirac, ainda não era possível descrever ligações químicas e estruturas quânticas das camadas dos átomos de forma quantitativa. Apenas em 1964, com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn⁷⁷ (HK), que se inicia o entendimento da DFT moderna que temos hoje⁷⁸.

Teoremas de Hohenberg e Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn⁷⁷ estabelece que a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, determina o potencial externo, $V_{ext}(\mathbf{r})$, e o número total de elétrons do sistema, N , sendo estes dois necessários para a determinação do Hamiltoniano, \hat{H} . Em outras palavras, o potencial externo é um funcional único de densidade (mais uma constante) e, como ele compõe o Hamiltoniano, temos que a energia do estado fundamental, E_0 , é um funcional da densidade também^{62,77}. Na Equação 25 é representada a energia do estado fundamental como um resultado da soma dos termos de energia cinética do elétron, $T[\rho_0]$, energia de interação eletrônica, $E_{ee}[\rho_0]$, e energia de interação núcleo-elétron, $E_{ne}[\rho_0]$. Estas contribuições já foram apresentadas anteriormente como operadores no Hamiltoniano, como nas Equações 1, 2 e 3, e no operador de Fock, na Equação 16.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0] \quad (25)$$

A prova deste teorema é por redução ao absurdo⁶², onde consideramos em princípio dois potenciais externos que se diferem em mais que uma constante, $V_{ext}(\mathbf{r})$ e $V_{ext}'(\mathbf{r})$, mas que ambos chegam a uma mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. O desenvolvimento desta prova pode ser encontrado de forma bastante didática na referência 62. Conclui-se desta prova que não pode haver dois potenciais externos diferentes produzindo uma mesma densidade eletrônica do estado fundamental, e pode-se considerar essa densidade eletrônica como detentora das informações sobre número de partículas (N), carga atômica (Z_A) e coordenadas espaciais (R). A Equação 26 traz de forma resumida a conclusão deste teorema.

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (26)$$

Podemos reescrever a Equação 25 de forma a separar o termo que é dependente das informações do sistema, $E_{ne}[\rho_0]$, e os que não são, $T[\rho_0]$ e $E_{ee}[\rho_0]$, como apresentado nas Equações 27 e 28.

$$E_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} \quad (27)$$

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (28)$$

O funcional de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho_0]$, se conhecido com exatidão, pode resolver a equação de Schrödinger de forma exata. Entretanto, a forma explícita para o funcional $E_{ee}[\rho_0]$ ainda não é completamente conhecida, mas já sabemos a forma da expressão de interação de Coulomb clássica, $J[\rho]$, apresentada na Equação 14 em função de um elétron. A separação dos termos clássico e não clássico pode ser feita seguindo a Equação 29, na qual $E_{n\tilde{a}o\ cl\tilde{a}ssico}[\rho]$ contém correção de auto interação, efeito de troca e de correlação.

$$\begin{aligned} E_{ee}[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{n\tilde{a}o\ cl\tilde{a}ssico}[\rho] \\ &= J[\rho] + E_{n\tilde{a}o\ cl\tilde{a}ssico}[\rho] \end{aligned} \quad (29)$$

O segundo teorema de HK⁷⁷ traz a energia do estado fundamental sob a visão do princípio variacional^{62,65}. Ou seja, o funcional $F_{HK}[\rho_0]$ determina a menor energia possível do estado fundamental do sistema se, e apenas se, a densidade eletrônica utilizada é a densidade real do estado fundamental, ρ_0 . Da forma que podemos expressar E_0 de acordo com a Equação 30 a seguir, em que $\tilde{\rho}$ é a densidade eletrônica tentativa.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = E_{ne}[\tilde{\rho}] + F_{HK}[\tilde{\rho}] \quad (30)$$

Seguindo a lógica apresentada na Equação 26, se uma densidade tentativa qualquer, $\tilde{\rho}$, define o seu operador Hamiltoniano, \tilde{H} , logo, define também a função de onda tentativa, $\tilde{\psi}$. Pela Equação 31, esta função de onda pode ser usada para o Hamiltoniano

gerado pelo verdadeiro potencial externo, chegando ao resultado esperado de energia que já foi apresentado anteriormente na Equação 17.

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_o[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (31)$$

Como dito anteriormente, o funcional $F_{HK}[\rho]$ não tem sua forma exata conhecida. Isso leva a um problema prático ao aplicar a DFT baseando-se nos teoremas de HK, porque o princípio variacional aplica-se apenas ao funcional exato. Ao ser necessário utilizar uma aproximação do funcional, o \hat{H} se torna também aproximado. Assim, além de não conhecermos a densidade eletrônica exata, a densidade eletrônica tentativa que devemos utilizar não é operada pelo Hamiltoniano exato, sendo impossível gerar uma relação com a energia exata do estado fundamental do sistema. Os teoremas de Hohenberg-Kohn foram muito importantes para a DFT ao criarem uma base sólida para a utilização da densidade eletrônica como variável principal em problemas atômicos e moleculares. Entretanto, para a resolução dos problemas e utilização computacional, eles não trazem mudanças⁶².

O Formalismo Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham⁷⁹ (KS) propõem uma forma na qual é possível realmente trabalhar sobre o funcional desconhecido apresentado por Hohenberg e Kohn. A ideia entregue por eles retoma conceitos de orbitais, como trabalhado pelo método de Hartree-Fock^{80,81}, em que se visualiza apenas um elétron por vez e leva a uma determinação mais precisa da energia cinética. A proposta é utilizar um sistema não interagente de referência para determinar tal contribuição de energia. Sendo esta a maior contribuição para a energia total, sobrando pouco para a parte ainda desconhecida de interação eletrônica a ser determinada por um funcional aproximado. Isto nos faz lembrar das integrais de um e de dois elétrons, que separava também respectivamente os termos que não ocorria interação elétron-elétron e o que ocorria, Equações 10 e 11.

Se voltarmos para o método HF e considerarmos apenas um sistema de N elétrons não interagentes, temos que a função de onda descrita como um único determinante de Slater pode ser vista como uma função de onda exata⁶². A não interação dos elétrons se dá ao desconsiderarmos as cargas e tratarmos essas partículas como férmions, portanto,

desconsiderando a interação de Coulomb. Assim, passamos a chamar a energia potencial restante como potencial efetivo, V_{ef} . O Hamiltoniano passa a ser como o representado na Equação 32 e a função de onda de N elétrons não interagentes, Φ_{KS} , como um determinante de Slater, composto pelos spin orbitais $\chi_i(\mathbf{r})$ de cada elétron, da Equação 33.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ef}(\mathbf{r}) \quad (32)$$

$$\Phi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{r}_1) & \chi_i(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_i(\mathbf{r}_N) \\ \chi_j(\mathbf{r}_1) & \chi_j(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_j(\mathbf{r}_N) \\ \chi_k(\mathbf{r}_1) & \chi_k(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_N(\mathbf{r}_1) & \chi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (33)$$

Substituindo a função de onda e o Hamiltoniano descritos em (33) e (34) na equação de Schrödinger, Equação 34:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ef}(\mathbf{r}) \right) \chi_i(\mathbf{r}) = E_i \chi_i(\mathbf{r}) \quad (34)$$

A densidade eletrônica do sistema de referência deve ser igual a densidade do estado fundamental do sistema real, Equação 35:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (35)$$

A partir desta densidade é determinada a forma do potencial efetivo, Equação 36. Em que $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial gerado pela carga dos núcleos, $J[\rho(\mathbf{r})]$ é a interação de Coulomb e $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia potencial de troca e correlação, que agora passa a ser o funcional desconhecido do sistema interagente.

$$V_{ef}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (36)$$

Assim, substituindo os termos de $V_{ef}[\rho(\mathbf{r})]$ no operador Hamiltoniano da equação 32, podemos determinar a energia do sistema interagente pelos termos conhecidos de energia cinética, potencial externo e de Coulomb, e pelo funcional desconhecido de troca e correlação. Os cálculos realizados na metodologia KS são iterativos, melhorando o

resultado de energia a cada vez que se repete o algoritmo. Este método de cálculo chama-se Campo Autoconsistente (*Self-Consistent Field – SCF*)⁶¹ que funciona, basicamente, na escolha de uma densidade eletrônica inicial arbitrária e que sobre ela é calculado o potencial efetivo, possibilitando encontrar um novo conjunto de funções de onda, nas quais será gerada uma nova densidade eletrônica. Assim, o algoritmo se repete até encontrar convergência sob um critério preestabelecido. E a qualidade do resultado obtido pela DFT de Kohn-Sham é dependente da adequação do funcional aproximado de troca e correlação.

Funcionais de troca e Correlação

O funcional de troca e correlação exato $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ não é conhecido, mas atualmente utiliza-se expressões aproximadas que ajudam a descrever estruturas eletrônicas. O funcional de Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation – LDA*) é baseado na teoria do gás homogêneo de elétrons livres e apresenta contribuições de troca e correlação dependentes apenas da densidade eletrônica do sistema. O sistema homogêneo hipotético é o mais próximo, fisicamente, de um metal ideal, cristalino, em que os elétrons de valência se movem em um meio de carga positiva uniforme gerada pelos núcleos que estão espalhados. Todo este conjunto é feito de forma a ser eletricamente neutro e a densidade, $\rho(\mathbf{r})$, tem um mesmo valor constante em qualquer ponto. Na aproximação LDA, o funcional $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ é representado como na Equação 37, em que $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação de cada partícula do gás de elétrons homogêneo. Ainda, $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser separado em um termo de troca e outro de correlação⁶², Equação 38.

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (37)$$

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (38)$$

Entretanto, como a maioria dos problemas não envolvem uma densidade eletrônica homogênea, houve um aperfeiçoamento do funcional acrescentando o gradiente da densidade eletrônica, $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Denominando este novo funcional de Aproximação do Gradiente Generalizado⁶¹ (*Generalized Gradient Approximation – GGA*). A diferença em analisar a função de densidade eletrônica pelo seu gradiente é poder visualizar os pontos em que a função tende a decrescer ou crescer, uma vez que passamos a observar o sistema como um campo vetorial. Ou seja, o resultado do gradiente da densidade eletrônica em

um determinado ponto do espaço é um vetor que indica a direção de crescimento do valor da densidade ou de decrescimento de densidade. Logo, é encontrada a informação de uma densidade eletrônica não homogênea. Dois exemplos de funcionais de troca e correlação do tipo GGA são o PW91⁸² e o PBE⁸³, os quais tiveram sua aplicação avaliada para este trabalho, sendo decidida a utilização do primeiro.

Para aprimorar ainda mais a GGA, foi desenvolvida a classe meta-GGA^{61,84}, na qual é calculado o divergente deste gradiente de densidade eletrônica, o Laplaciano, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Agora voltamos a ter um resultado escalar em cada ponto, avaliando em uma região onde se encontra a maior densidade eletrônica e a menor.

Mesmo que os funcionais GGA sejam muito bons para a aproximação de um funcional de troca e correlação exato, ainda existem dificuldades em descrever certos efeitos de correlação eletrônica importantes, como no caso de sistemas com orbitais atômicos semipreenchidos ou sistemas com interações de van der Waals.

Conjunto de Funções de Base

Como a abordagem de Kohn-Sham para a DFT é baseada no método de Hartree-Fock, além da definição de um bom funcional de troca e correlação, deve-se pensar também na definição de um bom conjunto de funções de base. Assim como foi feito na resolução de Roothaan para o método de HF, apresentada anteriormente. Este conjunto pode ser composto de funções do tipo de Slater (*Slater Type Orbitals – STO*), Equação 39, ou do tipo Gaussianas (*Gaussian Type Orbitals – GTO*), Equação 40. Em que a , b e c são os harmônicos esféricos do momento angular que descrevem os orbitais, como s , p , d , f ; N é a constante de normalização e α é o expoente orbital.

$$\phi^{STO} = Nx^a y^b z^c e^{-\alpha r} \quad (39)$$

$$\phi^{GTO} = Nx^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (40)$$

As funções mais utilizadas são as funções gaussianas, pela maior facilidade matemática em trabalhar com elas. Entretanto, levando em consideração o formato de uma curva gaussiana – simétrica com um máximo no centro – e sabendo que este conjunto de funções é aplicado centralizado nos átomos, a GTO tem dificuldade em descrever os orbitais mais próximos ao núcleo, por ter um valor máximo finito e relativamente baixo.

Ao contrário da STO, que tende ao infinito na posição central do núcleo em uma assíntota vertical. Portanto, passa a ser necessário recorrer a uma combinação linear dessas gaussianas. Associando curvas com maior extensão no eixo do raio atômico, porém mais baixas em seu máximo central (valores pequenos de r), que podem descrever melhor os elétrons mais próximos da fronteira, com curvas que descrevem melhor apenas a parte central. Para aplicar esta combinação de gaussianas, chamamos de GTO contraído, utilizando a expressão da Equação 41, em que d_a é o coeficiente de contração.

$$\phi_{\text{contraído}}^{GTO} = \sum_a d_a \phi_a^{GTO} \quad (41)$$

Um exemplo de função de base bem aceita, é a 6-311++G(d,p)⁸⁵ e que é utilizada neste trabalho para a descrição de sistemas moleculares.

Até agora foram apresentados conjuntos de bases localizadas, ou seja, que são centradas em átomos e descrevem os orbitais moleculares. Porém, esta metodologia não é das mais adequadas para o tratamento de sólidos. Isto se deve ao grande custo computacional que seria despendido para calcular a estrutura eletrônica baseada em orbitais de um sistema tão grande. No caso de sólidos cristalinos, trata-se de um sistema periódico e a abordagem para a descrição eletrônica deste sistema leva isso em conta. No lugar de modelar um sistema enorme, utiliza-se frações dele que se repetem periodicamente, chamadas de células unitárias.

Sistemas periódicos

As células unitárias primitivas são descritas pelas posições dos átomos dentro dela e pelos vetores de rede primitivos $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Dentro desta célula unitária contém uma estrutura mínima de átomos que apresenta as operações de simetria básicas para descrever o sólido completo quando repetidas com periodicidade translacional no espaço. Pode-se dizer que estes átomos da célula unitária apresentam um mesmo ambiente químico, ou seja, é equivalente ao átomo correspondente na próxima célula unitária em relação às ligações e carga que apresenta. E a equivalência geométrica delas é dada pela operação de translação, em que existe um vetor de rede \mathbf{R} que conecta os pontos equivalentes no espaço, Equação 42. O conjunto desses pontos no espaço é chamado de rede de Bravais⁸⁶.

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (42)$$

Os sólidos cristalinos podem ser classificados em 14 tipos diferentes de redes de Bravais, organizadas em sete sistemas: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbico. Para a arsenopirita, mineral que vamos estudar neste trabalho, o sistema cristalino ao qual ela se classifica é o monoclínico, $P2_1/c$. O que caracteriza este sistema é o fato de as três arestas da célula unitária serem diferentes umas das outras ($a \neq b \neq c$) e os ângulos formados entre b e c (α), e entre a e c (β), serem iguais a 90° , e o ângulo entre a e b (γ) ser diferente dos anteriores. Além da presença de pontos equivalentes apenas nos vértices da célula, e não nas faces ou no centro, ou seja, é primitiva (P)⁸⁶.

Para o estudo de propriedades eletrônicas dos sólidos cristalinos utilizamos do espaço recíproco, que pode ser compreendido como uma região de simplificação da estrutura do cristal, mas que contém as propriedades estruturais e eletrônicas capazes de caracterizá-lo. Ele é na realidade um inverso do espaço real, em que $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ são os vetores da rede primitiva recíproca e com os quais é possível escrever um vetor de rede \mathbf{G} análogo ao \mathbf{R} do espaço real, Equação 43.

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

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (43)$$

E pode ser feita uma relação entre o vetor de rede real com o vetor de rede recíproca de forma a definir um conjunto de vetores em termos do outro conjunto, Equação 44 e 45. Em que $l = n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3$.

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi l \quad (44)$$

$$e^{i\mathbf{R} \cdot \mathbf{G}} = 1 \quad (45)$$

Para calcular a energia potencial de sistemas sólidos leva-se em conta a mesma característica periódica, como apresentado pela Equação 46^{65,86}.

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (46)$$

Neste contexto, deve-se usar o Teorema de Bloch⁸⁷, o qual diz que em uma equação diferencial parcial com potencial apresentando periodicidade de uma Rede de

Bravais, a autofunção solução desta equação é composta por um termo de onda plana ($e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$) multiplicado por uma função de periodicidade da rede ($u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$) (Equações 47 e 48). Onde \mathbf{k} é o vetor de onda que classifica as autofunções e os autovalores. Em outras palavras, a função de onda solução da equação de Schrödinger (que é uma equação diferencial parcial) de um sistema periódico é descrita por uma onda plana multiplicada pela função que descreve a periodicidade da rede (que opera a translação dessa onda)^{62,86}.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (47)$$

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (48)$$

Este teorema é interpretado como uma condição de contorno às soluções da equação de Schrödinger em um sistema periódico. Portanto, entende-se que para um cristal infinito, em que todas as células unitárias são idênticas entre si, não há razão para a probabilidade de encontrar um elétron em um sítio seja diferente do que em outro.

As ondas planas são um conjunto de funções de base que simplificam o cálculo ao nível quântico para sólidos cristalinos. Elas não são centradas nos átomos, mas se expandem por todo o volume definido para o sistema. Neste caso, para resolução da equação de KS, a função de onda é expandida como um conjunto de funções de base que é um conjunto de ondas planas. Assim, a função de onda eletrônica é dada como o somatório de ondas planas, com vetor de translação da rede recíproca \mathbf{G} , Equação 49.

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (49)$$

Para uma expansão exata da função de onda, seria necessário infinitas ondas planas, mas, por outro lado, as ondas planas com valores altos do vetor \mathbf{G} contribuem muito pouco. Logo, é factível utilizar um valor finito de ondas planas na expansão.

Existe uma relação direta de $|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2$ com a energia cinética, como apresentado pela Equação 50:

$$T = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (50)$$

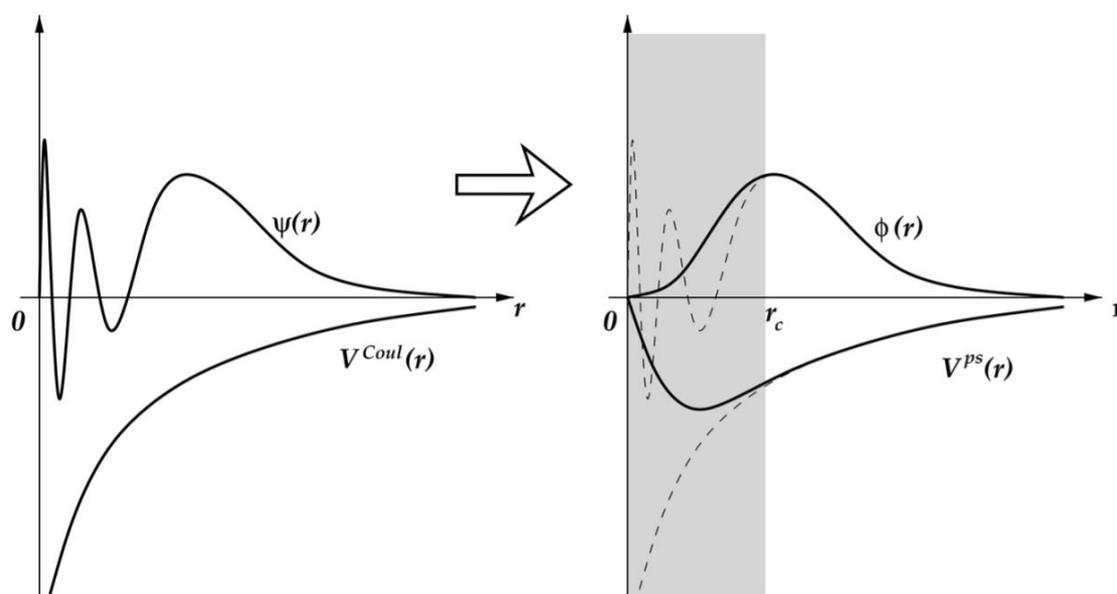
Como as ondas planas não são localizadas nas posições atômicas, a expansão das funções de base de ondas planas é definida por uma energia de corte (E_{cut}) que limita o valor máximo de energia cinética possível. Desta forma, quanto maior for o valor de

energia de corte, melhor será a descrição do sistema, mas também será maior a demanda computacional. A definição de uma E_{cut} apropriada dependerá do sistema, e para realizar essa relação analisa-se o comportamento de convergência da energia total do sistema a diferentes valores da energia de corte em comparação com o tempo de cálculo. Outra consequência da não localização das ondas planas é que o custo computacional não é elevado pelo aumento no número de átomos, mas pelo volume estudado, mesmo que este seja composto também por vácuo.

Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais são uma metodologia aplicada à descrição dos elétrons mais internos e o núcleo, com o objetivo de definir um potencial aproximado gerado por estas partes e que influenciam os elétrons de valência, sem a necessidade de contabilizar todos os orbitais mais internos do átomo. Essa aproximação pode ser feita sem causar grandes danos na análise química dos cálculos realizados, porque em geral, são os elétrons de valência que participam de interações e os quais realmente precisamos tirar informações nos processos químicos. No caso de um estudo que utiliza um conjunto de funções de base de ondas planas, que já não levaria em conta os orbitais explicitamente como as funções Gaussianas, a vantagem de se utilizar pseudopotencial é a de evitar o aumento no número de ondas planas necessárias para descrever esta região no átomo, uma vez que são muitas funções de onda presentes e com muitas oscilações. Uma representação ilustrativa de como se comportam as funções de onda ($\Psi(\mathbf{r})$) próximas ao núcleo até sua região de valência é dada na Figura 2-1, assim como a representação da abordagem feita utilizando pseudofunção de onda ($\phi(\mathbf{r})$) e pseudopotencial ($V^{ps}(\mathbf{r})$). Observa-se que a partir do raio de corte (r_c) a pseudofunção e o pseudopotencial se assemelham à função de onda e ao potencial de Coulomb ($V^{Coul}(\mathbf{r})$), de forma que esta metodologia não altera a representação mais precisa dos elétrons de valência.

Figura 2-1: Representação esquemática da atuação de uma pseudofunção de onda sobre uma função de onda de um elétron. Imagem retirada da referência 27, página 76.



Os pseudopotenciais para sistemas que utilizam ondas planas são do tipo Norma Conservada⁸⁸ e os Ultra Suaves (*Ultrasoft – US*)⁸⁹. Sendo o segundo, proposto por Vanderbilt, utilizado neste trabalho.

Métodos de Pós-Processamento

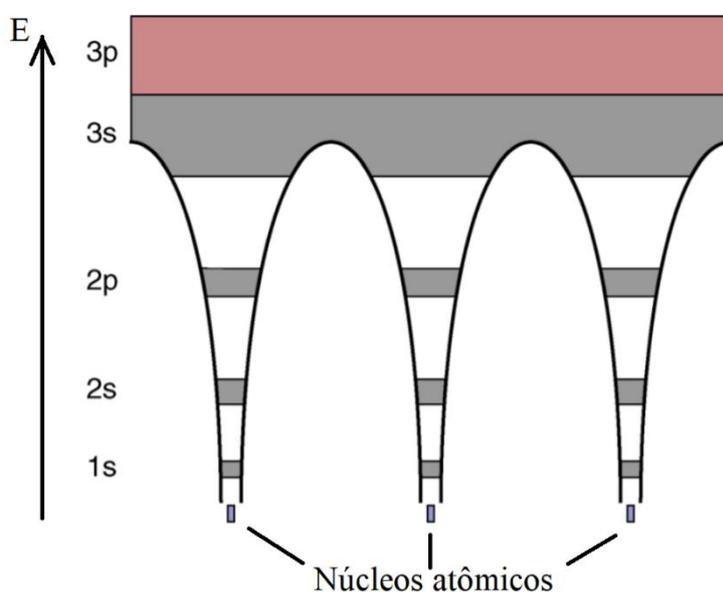
Estrutura de Bandas

Na estrutura de um sólido, por se tratar de um sistema que pode ser considerado infinito a nível atômico, quando ocorre ligação entre os átomos que o compõem, não são observados orbitais moleculares localizados, como no caso das moléculas. Mas sim a formação de bandas, que basicamente, se trata da associação de vários níveis de energia (como os orbitais) muito próximos. Assim, os elétrons que ocupam esses estados não são mais localizados em uma ligação, mas estão deslocalizados em diferentes átomos do sólido⁹⁰.

Na Figura 2-2 está representado um sistema unidimensional da rede de átomos de sódio, em que é visualizado o poço de energia potencial na região da ligação desses átomos⁹¹. Assim como as regiões em cinza e em vermelho representando os níveis de energia dos orbitais atômicos que se sobrepõem. Esta figura tenta ilustrar o conceito da

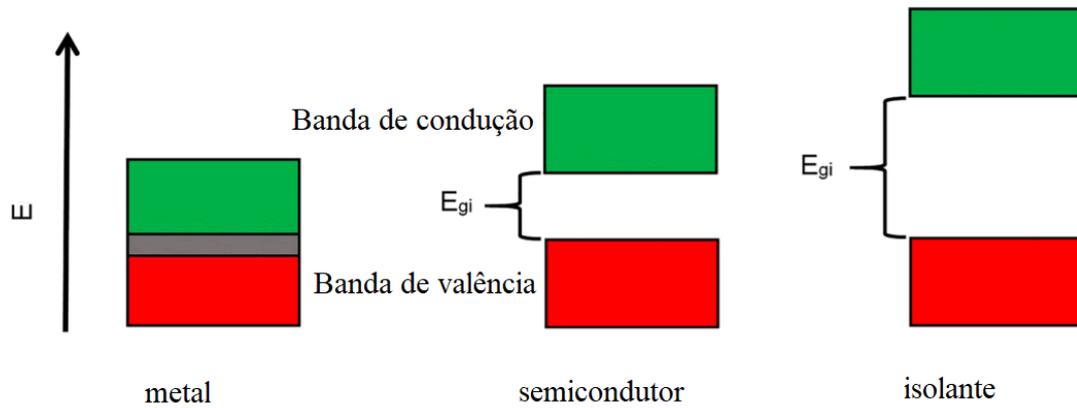
formação de bandas em um sólido, que se baseia na sobreposição de funções de onda. Neste caso, os orbitais atômicos que estão mais internos têm pouca interferência entre os diferentes átomos, enquanto os orbitais em maior nível de energia têm grande interferência. E neste último resulta na formação de vários orbitais ligantes ocupados e antiligantes desocupados. Quando consideramos um sistema muito grande, como um sólido, esses orbitais moleculares estão em estados de energia muito próximos, o que acaba permitindo a movimentação de elétrons entre eles sem necessidade de excitação. Assim, deixam de existir orbitais localizados e passam a ser bandas deslocalizadas^{90,91}.

Figura 2-2: Diagrama de energia potencial da rede unidimensional de átomos de sódio. Imagem adaptada da referência 91.



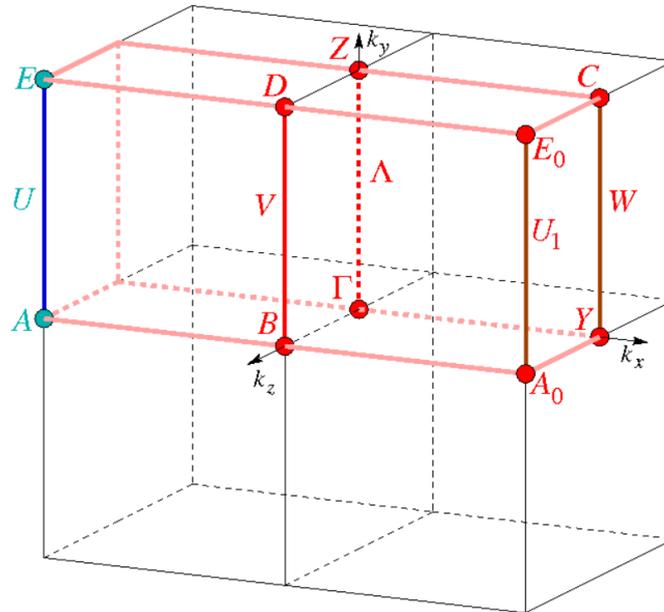
Assim como na formação de orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos, a sobreposição das funções de onda dos elétrons leva a uma interferência construtiva e destrutiva, que formam os orbitais moleculares ligantes e os antiligantes, nas bandas ocorre a formação de bandas de valência (ocupadas) e bandas de condução (desocupadas). A diferença de energia entre essas bandas caracteriza um sólido como metálico/condutor, semicondutor ou isolante⁹⁰. O intervalo de energia entre essas bandas é denominado *bandgap*. Na Figura 2-3 são apresentados diagramas que representam essas três classificações.

Figura 2-3: Diagrama de bandas, comparação de condutor, semicondutor e isolante. Imagem adaptada da referência 90.



Na prática, quando analisamos a estrutura de bandas de um sólido, levamos em conta a célula unitária primitiva e seus respectivos pontos de alta simetria. Esses pontos baseiam-se na malha de pontos \mathbf{k} do espaço recíproco definido para o cálculo^{92,93}. Entre esses pontos descreve-se o caminho a ser seguido para a descrição das bandas. Neste trabalho, o caminho seguido para o sistema cristalino monoclinico da arsenopirita é descrito pelos pontos de alta simetria na ordem: $\Gamma, B, D, E_0, C, W, Y, Z, E, A, B, \Gamma$. Este caminho foi determinado a partir da zona de Brillouin mapeada pelos vetores \mathbf{k} ⁹⁴, como apresentado na Figura 2-4.

Figura 2-4: Zona de Brillouin para sistema cristalino monoclnico primitivo com a representao dos vetores \mathbf{k} e os pontos de alta simetria. Imagem retirada do site e banco de dados cristalogrficos Bilbao, referncia 94.



Uma forma interessante de analisar as bandas ϵ ϵ considerando a densidade de estados (*Density of States – DOS*), que ϵ ϵ derivada da soma de todos os estados disponveis em uma determinada faixa de energia^{86,95}. Portanto, ao integrar o valor da densidade encontramos o nmero de estados disponveis e, conseqentemente, o nmero de eltrons do sistema. Esta densidade pode ser projetada sobre os ϵ ϵ presentes no sistema, de forma a determinar a contribuio de cada um deles para a formao das bandas.

Funoes de Localizao de Eltrons

Realizando a melhor descrio possvel da densidade eletrnica, pode-se comear a fazer clculos de propriedades eletrnicas do sistema. Os clculos de Funo de Localizao de Eltrons (*Electron Localization Function – ELF*)⁹⁶ tm o objetivo de localizar eltrons internos e da camada de valncia, podendo identificar ligaes qumicas e pares de eltrons no ligantes.

A ELF (Equao 51) baseia-se na razo (χ) das funoes de probabilidade de encontrar um eltron com o spin paralelo a um eltron de referncia, comparando o

sistema estudado (D) a um sistema de um gás homogêneo de elétrons (D^0) (Equação 52). Isso possibilita a análise topológica da densidade eletrônica.

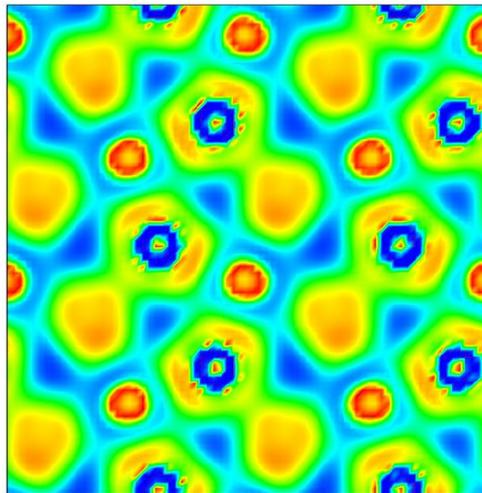
$$ELF(r) = \frac{1}{1 + \chi^2} \quad (51)$$

$$\chi(r) = \frac{D(r)}{D^0(r)} \quad (52)$$

Esta função é adimensional, com seus valores de solução variando de 0 a 1. Portanto, se $\chi = 1 \Rightarrow ELF = 0,5$ é interpretado que o sistema é um gás homogêneo de elétrons, como uma ligação metálica ideal. Se $\chi = 0 \Rightarrow ELF = 1$, significa que não há localização de um elétron com spin paralelo ao de referência, logo, tem-se a localização deste em um par, como ligação covalente ou um par de elétrons não ligantes. E ainda se $\chi \rightarrow \infty \Rightarrow ELF \rightarrow 0$ há baixíssima localização do elétron de referência, como em uma ligação iônica, espaços entre camadas atômicas e nós.

A visualização desta análise topológica da densidade eletrônica do sistema será realizada por um gradiente de cores, como na Figura 2-5.

Figura 2-5: ELF da superfície (001) da arsenopirita. Em que vermelho representa valores de ELF próximos a 1, e em azul valores de ELF próximos a 0.



Capítulo 3 - Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados desenvolvidos neste trabalho junto a argumentações e referências que possam validá-los. Em especial, serão referenciados resultados obtidos em pesquisa prévia sobre a arsenopirita e realizada em nosso grupo de pesquisa, de forma a corroborar os dados estruturais aqui expostos sem necessidade de detalhar profundamente, uma vez que isto já foi feito e publicado^{59,97-99}. A estrutura de *bulk* de arsenopirita, assim como a estrutura da superfície (001) e suas duas formas oxidadas, serão fundamentadas em resultados da tese desenvolvida por Silva (2016).

Caracterização do sistema: *bulk*, superfície e complexos

Critérios de convergência e caracterização estrutural e eletrônica do *bulk* e da superfície (001) da arsenopirita

Descrever a arsenopirita e os agentes adsorventes que vão interagir com ela é essencial para saber como será o comportamento e a natureza desta interação. Para isso, é necessário propor o protocolo de cálculo a um nível teórico mais adequado para o sistema. Portanto, os primeiros dados a serem determinados são dos parâmetros estruturais da arsenopirita, dos complexos e das moléculas estudados.

Foi utilizado o pacote de programas Quantum Espresso¹⁰⁰, versão 6.2.1, para simular as condições periódicas de contorno e tratar o sistema como um sólido. Os cálculos foram baseados na Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory – DFT*) e metodologia de ondas planas (PW). Foram utilizados pseudopotenciais *ultrasoft (US)*, propostos por Vanderbilt⁸⁹, baseados no funcional de troca e correlação PW91⁸². O critério de convergência de energia utilizado foi de 10^{-6} Ry para os ciclos SCF.

Inicialmente caracterizou-se a célula unitária da arsenopirita, Figura 3-1. Definiu-se a malha de pontos \mathbf{K} usada para integração sobre a primeira zona de Brillouin e a energia de corte (E_{cut}) analisando a convergência dos valores de energia total dos cálculos, apresentados nas Tabelas 1 e 2, e gráficos das Figuras 3-2 e 3-3.

Figura 3-1: Representação da célula unitária da arsenopirita visualizada ao longo dos eixos cristalográficos b e a .

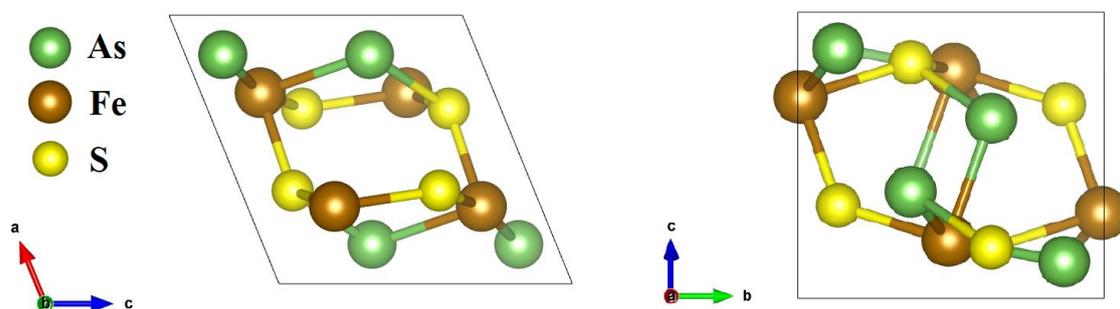
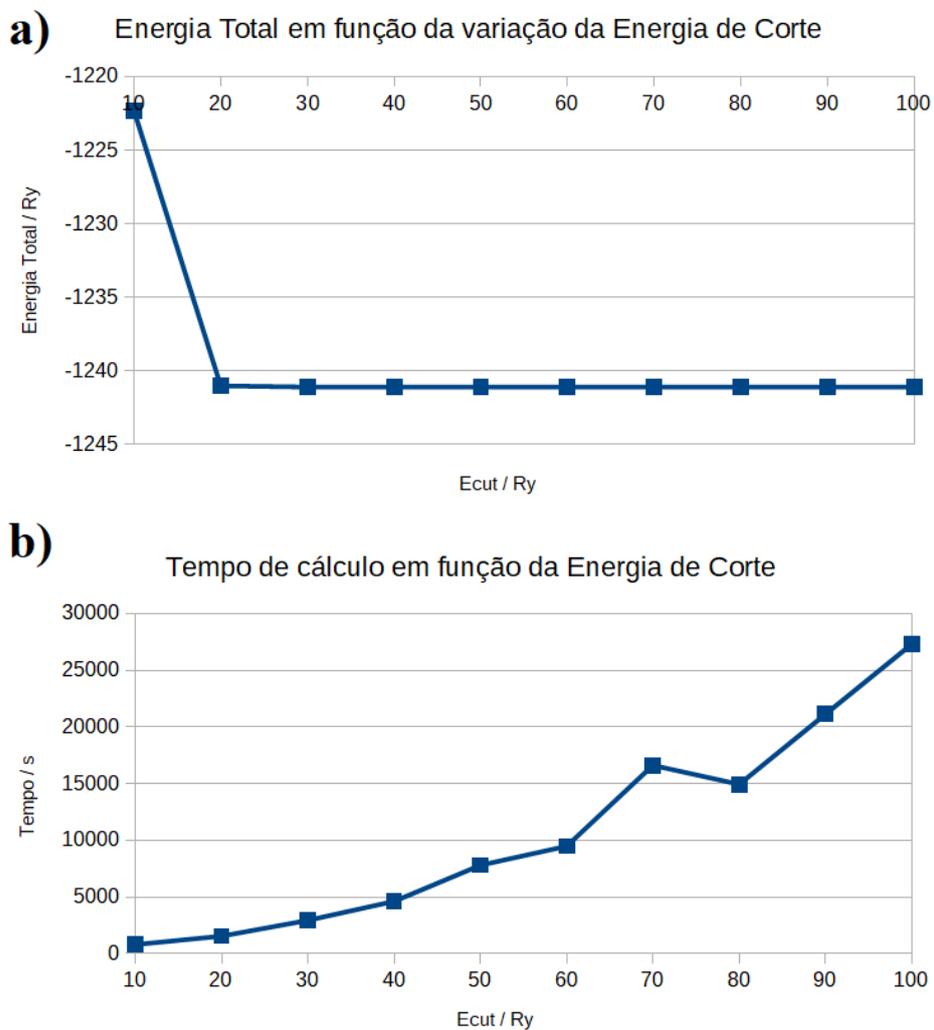


Tabela 1: Valores de Energia Total e de tempo de cálculo em relação ao valor de energia de corte (E_{cut}) utilizada.

E_{cut} / Ry	Energia total / Ry	Tempo de cálculo / min
10	-1222,33667986	13
20	-1241,02561436	25
30	-1241,11642706	49
40	-1241,11731567	77
50	-1241,11776937	130
60	-1241,11804476	158
70	-1241,11813942	277
80	-1241,11820145	249
90	-1241,11833907	352
100	-1241,11853609	455

Figura 3-2: Teste de convergência da energia de corte (E_{cut}). a) Variação da energia total em função dos valores de E_{cut} . b) Variação do tempo de cálculo em segundos em função dos valores de E_{cut} .



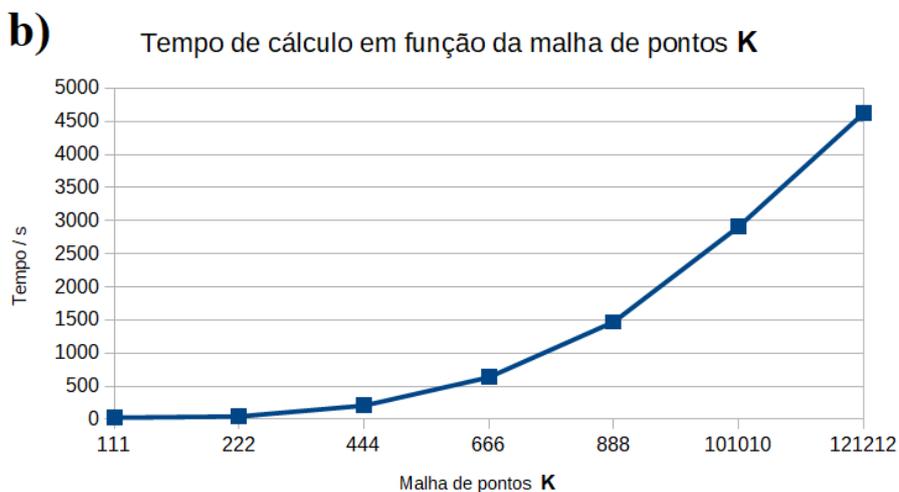
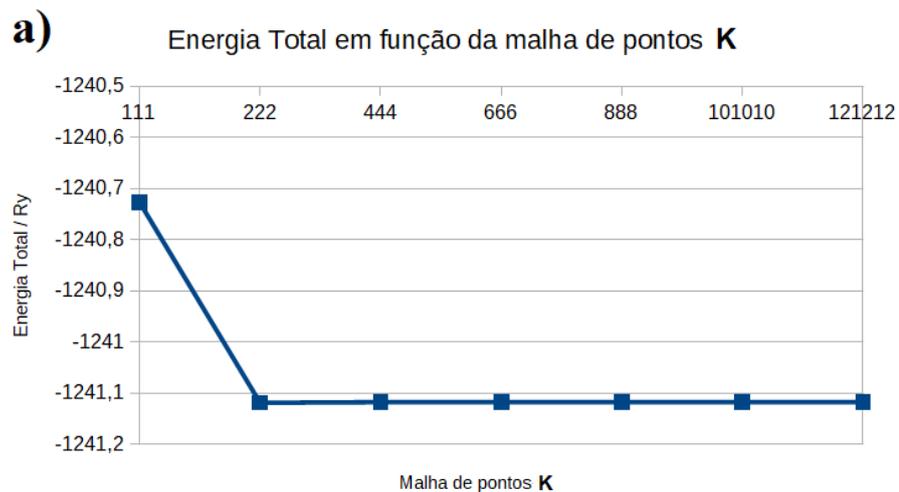
A partir dos valores encontrados de energia total e utilizando a Inequação 1 como critério de convergência, onde $n = 12$ é o número de átomos no sistema, definiu-se $E_{\text{cut}} = 40 R_y$ o mais apropriado. Utilizando esse valor de energia de corte fez-se mudanças na malha de pontos \mathbf{K} , como apresentado na Tabela 2.

$$\frac{\Delta E}{n} < 10^{-3} R_y \quad (1)$$

Tabela 2: Valores de energia total e de tempo de cálculo em relação ao valor da malha de pontos **K**.

Malha de pontos K	Energia total / Ry	Tempo de cálculo /s
1 x 1 x 1	-1240,72637685	23
2 x 2 x 2	-1241,11891373	42
4 x 4 x 4	-1241,11729823	205
6 x 6 x 6	-1241,11731601	600
8 x 8 x 8	-1241,11731573	1440
10 x 10 x 10	-1241,11731568	2880

Figura 3-3: Teste de convergência da malha de pontos **K**. a) Variação da energia total em função dos valores da malha. b) Variação do tempo de cálculo em segundos em função dos valores da malha



Utilizando o mesmo parâmetro de comparação de energia total mostrado na Equação 1, definiu-se a malha de pontos **K** 6 x 6 x 6.

Com os parâmetros do protocolo de cálculo determinados encontrou-se as características estruturais da célula unitária da arsenopirita, como apresentado na Tabela 3, com os valores de comprimentos de ligação, e na Tabela 4 com os dados cristalográficos. Os resultados obtidos foram satisfatórios em comparação com outros valores encontrados tanto experimentalmente^{23,101} quanto com metodologias computacionais⁵⁹. As ligações entre Fe – S têm valor médio igual a 2,208 Å, uma diferença de 0,004 Å maior com relação à média teórica de referência, assim como o valor médio das ligações Fe – As é 2,401 Å, 0,003 Å maior. A ligação As – S, 2,411 Å, é também maior, com diferença de 0,006 Å.

Tabela 3: Valores de comprimento de ligação no bulk da célula unitária.

	Comprimento de Ligação/(Å)			
	Este trabalho	Teórico ⁵⁹	Experimental ²³	Experimental ¹⁰¹
Fe – S	2,192	2,190	2,229	2,215
	2,204	2,198	2,230	2,228
	2,227	2,222	2,233	2,247
Fe – As	2,385	2,380	2,370	2,370
	2,416	2,415	2,412	2,413
As – S	2,411	2,405	2,374	-

Tabela 4: Dados cristalográficos do *bulk* da arsenopirita.

	Dados cristalográficos			
	Este trabalho	Teórico ⁵⁹	Experimental ²³	Experimental ¹⁰¹
a	5,744 Å	5,739 Å	5,761 Å	5,742 Å
b	5,675 Å	5,668 Å	5,684 Å	5,677 Å
c	5,785 Å	5,763 Å	5,767 Å	5,762 Å
β	112,17 °	112,05 °	111,72 °	111,62 °
Volume	174,63 Å ³	173,74 Å ³	175,46 Å ³	174,59 Å ³

De forma a compreender a estrutura eletrônica do bulk da arsenopirita foi feita a descrição da densidade de estados eletrônicos (DOS – Density of States) projetada sobre os átomos, Figura 4. Esta análise é realizada para determinar a presença de densidade

eletrônica sobre níveis específicos de energia. Em sólidos, a energia da densidade eletrônica é contínua e não localizada em orbitais moleculares, os quais têm valores discretos de energia. Observa-se que existem contribuições dos três átomos tanto na banda de valência – região que representa níveis de energia ocupados por elétrons do sistema – quanto na de condução – região com níveis de energia que podem ser ocupados por elétrons – indicando que todos eles podem vir a ser tanto oxidados quanto reduzidos, contudo, a contribuição dos átomos de ferro é mais relevante. Na Figura 3-4 é possível observar com nitidez a separação de banda de valência e banda de condução, próximas ao nível de Fermi (linha tracejada), indicando ser um semiconductor, que já foi investigado em maior profundidade por Silva^{1,4} e aqui é apresentado também pelo gráfico de bandas, Figura 3-5, confirmando um *band gap* indireto de 0,73 eV entre os pontos D e Γ . O que chamamos de nível de Fermi, ou energia de Fermi (E_F), é o nível de energia mais alto ocupado pelos elétrons do sistema.

Figura 3-4: Densidade de estados projetada sobre os átomos do bulk da arsenopirita.

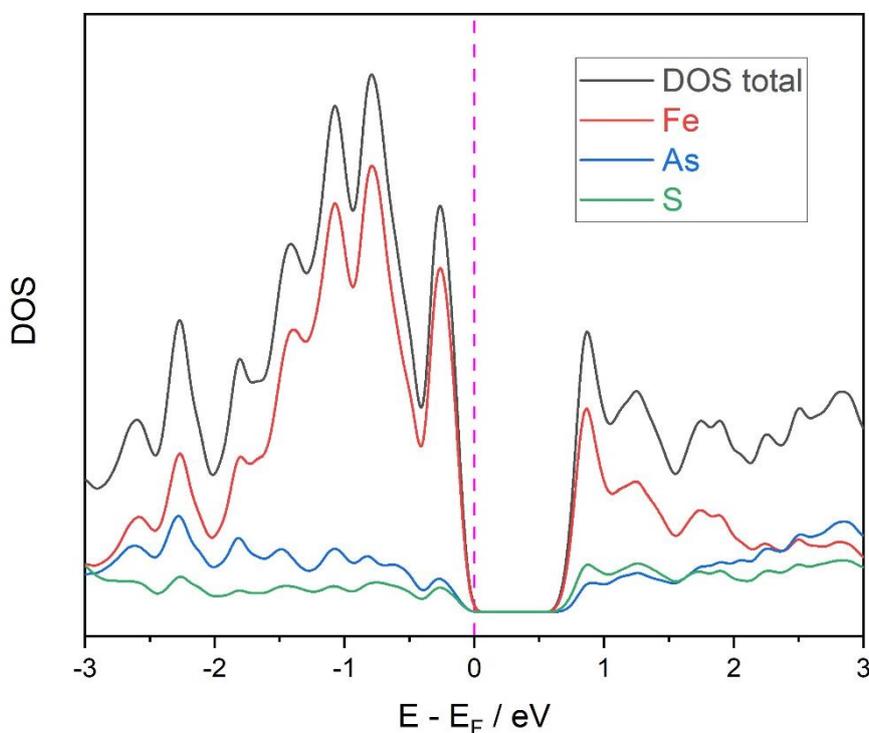
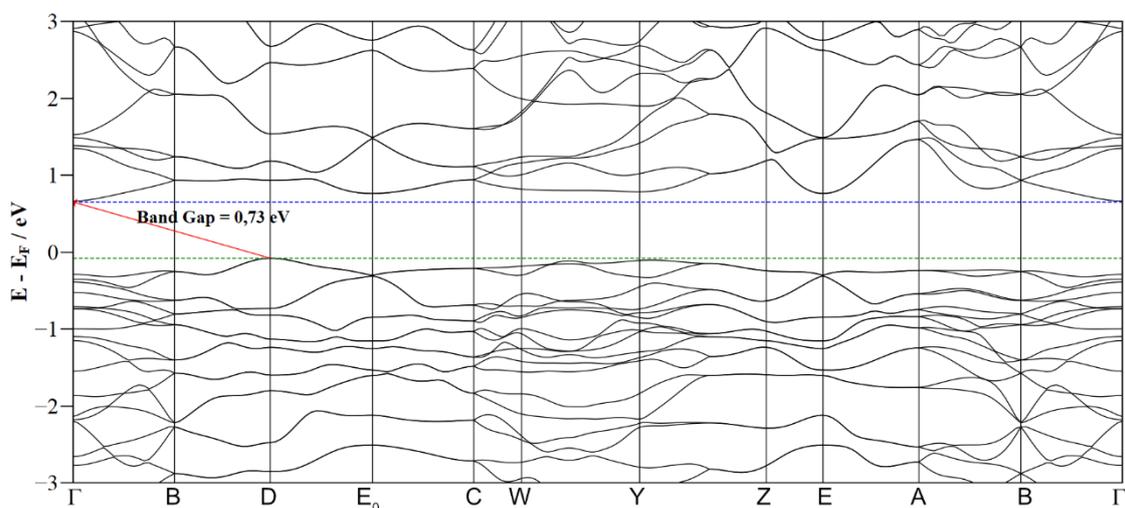


Figura 3-5: Estrutura de bandas do bulk da arsenopirita.



Para o estudo da superfície, Figura 3-6, utilizou-se a modelagem de supercélula $2 \times 2 \times 1$ com 15 \AA de vácuo, ou seja, o sistema foi replicado nos eixos cristalográficos a e b , e no eixo c houve a inserção de vácuo para que nos cálculos de caráter periódico não ocorra interação entre as imagens das superfícies, Figura 3-7. A arsenopirita não contém um plano de clivagem preferencial, mas foi escolhido o plano (001), que apresentou menor energia de superfície dentre as estruturas analisadas por Silva⁵⁹ e que apresenta os átomos de seus três elementos constituintes (Fe, As e S) expostos, uma característica muito interessante para o estudo de interação com outros materiais. Neste caso, levando em consideração o custo computacional, uma vez que este sistema aumentou em quatro vezes o número de átomos e adicionou volume de vácuo, alterou-se a energia de corte para $E_{\text{cut}} = 30 \text{ Ry}$ e a amostra da malha de pontos \mathbf{K} foi definida como sendo o ponto gama. Diferente do que ocorre em cálculos de bases localizadas, nos quais o custo computacional aumenta com o crescente número de átomos, no caso de sistemas periódicos em que usamos conjuntos de ondas planas, o custo aumenta com o volume da célula escolhida^{65,102}. Portanto, a inclusão de vácuo ao sistema da superfície, além da duplicação da célula unitária em duas direções cristalográficas, eleva ainda mais o custo computacional.

Tanto nos cálculos da célula unitária quanto nos da superfície houve apenas otimização das posições atômicas. A otimização dos parâmetros da célula eleva muito o custo computacional e traz pouco ganho em questão de energia total e nos parâmetros

geométricos. Para esta avaliação foi realizada otimização com relaxação dos parâmetros geométricos para a célula unitária, sob a mesma energia de corte e malha de pontos **K** definidas anteriormente, entretanto o cálculo demorou 15h a mais e trouxe diferença de apenas $2,2 \cdot 10^{-4}$ Ry na energia total.

Figura 3-6: Representação da superfície (001) da arsenopirita visualizada pelos eixos cristalográficos *c* e *a*, respectivamente da esquerda para a direita.

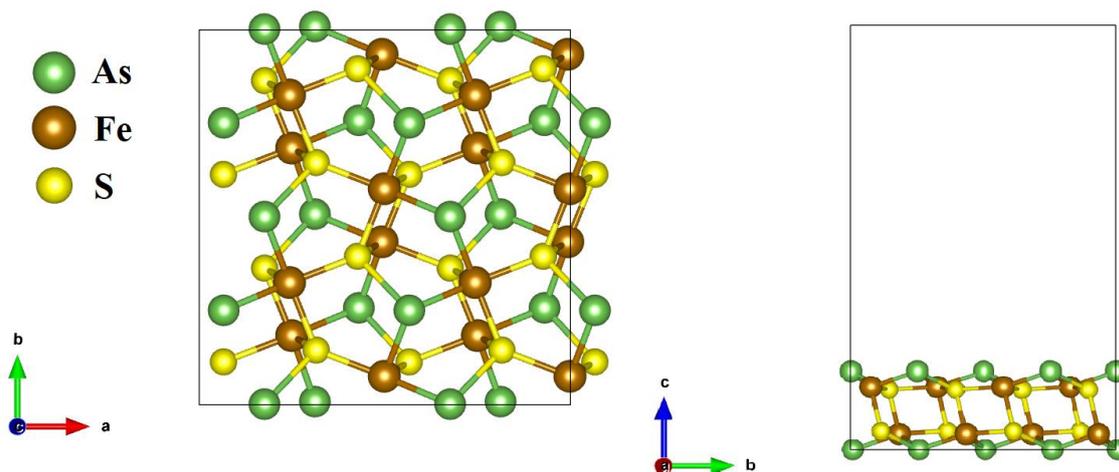
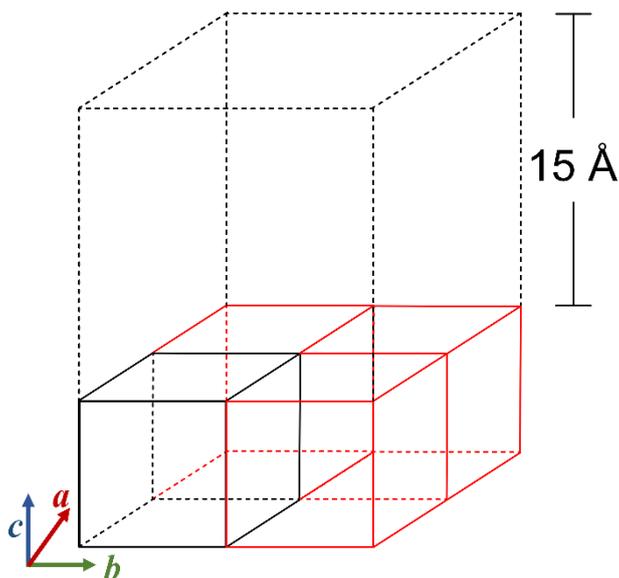


Figura 3-7: Representação esquemática da expansão da célula estudada para a superfície (001) da arsenopirita.

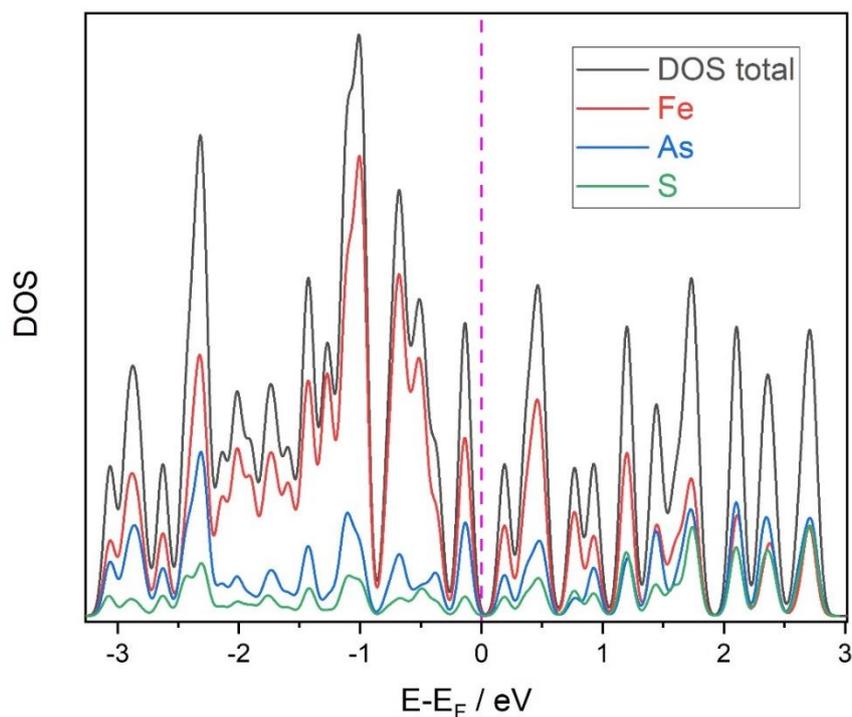


Os comprimentos de ligação sofreram pequenas alterações ao comparar os valores médios do *bulk* com os obtidos na superfície, as ligações Fe – S têm valor médio 2,204 Å e As – S de 2,411 Å. Enquanto a diferença mais significativa é a encontrada nas ligações

entre Fe – As com comprimento médio de 2,286 Å, que diminuíram em 0,115 Å. Silva⁹⁹ encontrou uma diferença de 0,14 Å entre estas mesmas ligações do *bulk* e da superfície.

A densidade de estados eletrônicos (DOS) projetada foi obtida também para a superfície (001), Figura 3-8, na qual é possível observar a mesma característica de contribuição eletrônica dos três átomos nas bandas de condução e de valência na região do nível de Fermi que foi observado para o *bulk*. A grande diferença na DOS para a célula unitária e para a superfície é a diminuição do band gap, causada pela formação de estados de energia na região que separa as bandas de valência e condução. Este fenômeno ocorre devido ao rearranjo dos átomos na superfície após a clivagem, conseqüentemente, formando diferentes estados eletrônicos¹⁰³.

Figura 3-8: Densidade de estados da superfície (001) projetada sobre os átomos da arsenopirita.

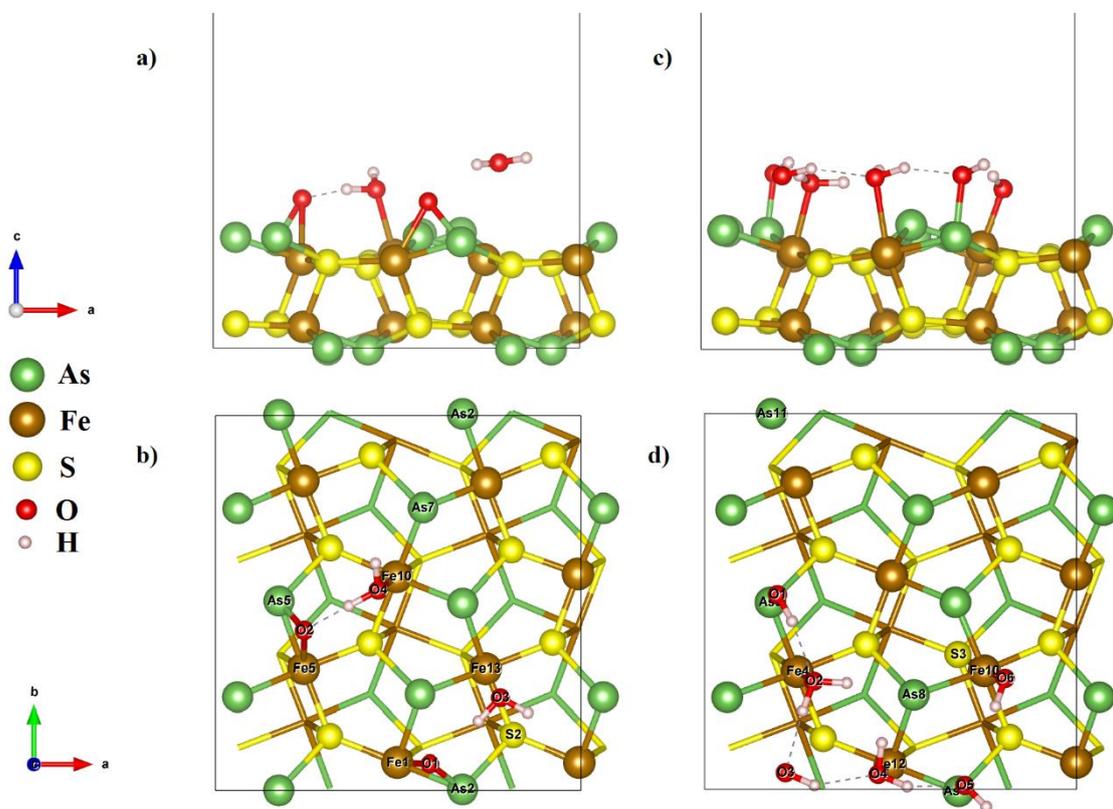


Superfície oxidada

Como a arsenopirita é um mineral presente nos rejeitos de mineração, para estudar possíveis interações de outros compostos com a sua superfície é necessário levar em conta como ela se encontra neste meio. O qual a água é presença constante e compreende também uma grande diversidade de substâncias, que são alteradas a depender do local onde se encontra a mina. Logo, deve-se definir uma maneira simplificada e que em sua essência consiga descrever o meio no qual a arsenopirita normalmente está, uma vez que seria impossível descrever um sistema que se enquadre em todas as possibilidades de ambientes reais. Portanto, seguindo o objetivo deste trabalho, que é a passivação da superfície da arsenopirita de modo a impedir sua oxidação, é proposta a descrição da superfície do mineral apenas sob efeito oxidante da água e do oxigênio dissolvido.

As estruturas que serão apresentadas a seguir são baseadas em resultados obtidos por Silva^{97,99} em seu estudo do mecanismo oxidativo da superfície da arsenopirita. Onde a adsorção dissociativa de O₂, em ponte entre Fe e As, seguida pela adsorção de duas moléculas de água, foi o sistema com energia de adsorção mais favorável, com valor igual a -87,4 kcal mol⁻¹. E ao final do mecanismo da oxidação da superfície, a estrutura final contava com a adsorção dissociativa de O₂ e de 4 moléculas de água, de modo a se obter várias hidroxilas. Assim sendo, estas duas superfícies oxidadas são estudadas neste trabalho, Figura 3-9. As mudanças estruturais em relação a superfície (001) não oxidada da arsenopirita (Figura 3-6) são muito pequenas. As maiores variações de comprimento de ligação ocorrem entre os átomos Fe10 – As7 da superfície adsorvida com as espécies O₂ + 2H₂O, aumentando 0,102 Å, e na superfície com adsorção de O₂ + 4H₂O houve diferença entre os átomos Fe10 – S3 e Fe12 – As8, aumentando 0,279 Å e 0,133 Å, respectivamente.

Figura 3-9: Representações da superfície (001) da arsenopirita com a) 2 moléculas de água e uma de oxigênio adsorvidas, vista pelo eixo *b* e b) visualizada pelo eixo *c*, com átomos de interesse enumerados. A mesma superfície c) com 4 moléculas de água e uma molécula de oxigênio adsorvidas e dissociadas em hidroxilas, vista pelo eixo *b* e d) vista pelo eixo *c*, com átomos de interesse enumerados.



As mudanças estruturais podem ser justificadas principalmente pela força de ligação exercida entre o átomo da superfície e o átomo de oxigênio, junto com a saída de densidade eletrônica das ligações da superfície para suprir a ligação formada com o adsorvente. Com a finalidade de investigar como a superfície passa a se comportar com a adsorção dos átomos de oxigênio, foram descritos os gráficos de DOS projetada, Figura 3-10, no qual é evidente a transformação nas ocupações dos estados de energia próximos ao nível de Fermi. E gráficos de Função de Localização Eletrônica (ELF – *Electron Localization Function*), Figura 3-11, nos quais a localização eletrônica é mostrada como um gradiente de cores que varia do azul ao vermelho, na respectiva escala de 0 (elétrons deslocalizados) a 1 (par de elétrons localizados).

Figura 3-10: Densidade de estados da superfície (001) com a) duas moléculas de água e uma molécula de oxigênio adsorvidas e b) quatro moléculas de água e uma de oxigênio adsorvidas.

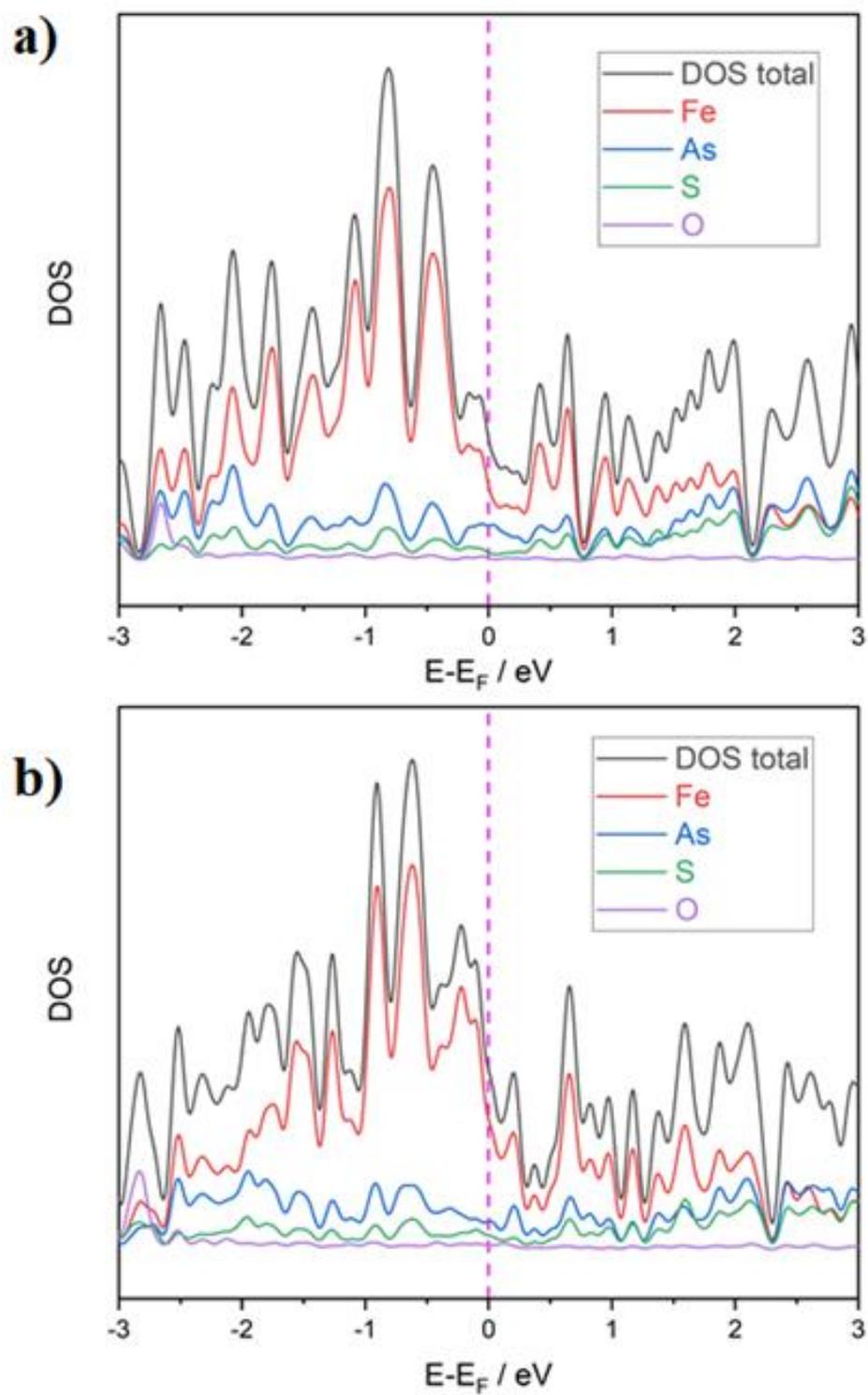
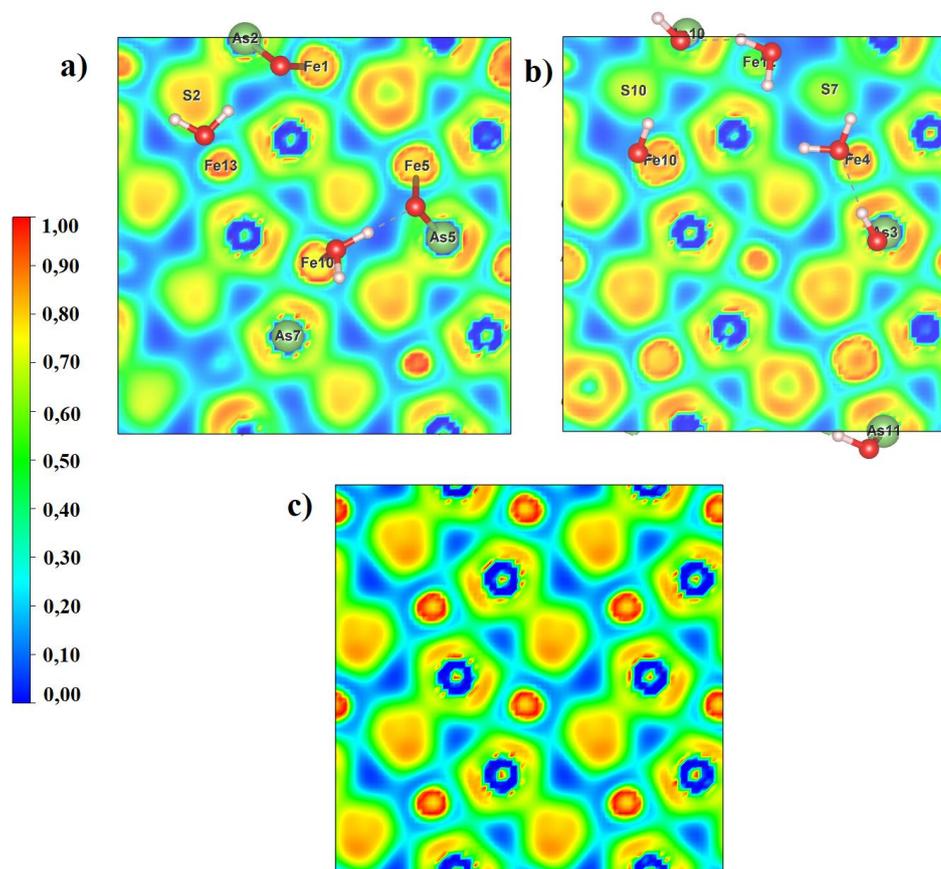


Figura 3-11: ELF da superfície (001) da arsenopirita com a adsorção de a) O₂ e 2H₂O, b) superfície com O₂ e 4H₂O e c) superfície sem adsorventes.



A partir da integração sobre o resultado de densidade eletrônica obtida pela DOS é possível auferir a quantidade de elétrons de valência projetados sobre cada átomo e saber qual a carga que esse átomo apresenta. Neste caso, nos interessa analisar os átomos de arsênio e ferro, que interagem com os átomos de oxigênio adicionados e apresentam diferenças consideráveis nos comprimentos de ligação e no perfil de localização eletrônica, como observado nos dados estruturais e pelo ELF da Figura 3-11, para examiná-los em comparação com a superfície não oxidada. Na Tabela 5 são dispostos os valores da diferença de número de elétrons (ΔN) da superfície original da arsenopirita em comparação com as superfícies que adsorvem a molécula de oxigênio somada a, duas ou quatro, moléculas de água. A diferença de número de elétrons foi obtida seguindo a Equação 2.

$$\Delta N = N_{\text{superfície oxidada}} - N_{\text{superfície original}} \quad (2)$$

Tabela 5: Diferença do número de elétrons de valência projetados sobre os átomos da superfície original em comparação com as superfícies oxidadas.

	O ₂ + 2H ₂ O		O ₂ + 4H ₂ O
As2	-0,652	As3	-0,733
As5	-0,670	As10	-0,347
Fe1	0,036	As11	-0,556
Fe5	0,007	Fe4	0,140
Fe10	0,103	Fe10	0,081
		Fe12	0,182

A partir destes dados vê-se que há uma diminuição de elétrons nos átomos de arsênio enquanto há um aumento no número de elétrons nos átomos de ferro, portanto, o primeiro está sendo oxidado e o segundo reduzido. Vendo o sistema como um todo, e não focando exclusivamente na interação de um átomo específico com o de oxigênio, é plausível dizer que as diferenças não resultam de uma troca de elétrons unicamente entre os dois átomos, mas também de uma nova distribuição deles sobre a superfície. Por exemplo, os átomos de enxofre S7 e S10 da superfície com O₂ + 4H₂O tem diferença de 0,128 e 0,157 elétrons, respectivamente, mesmo não realizando ligação com os átomos de oxigênio. Isso é constatado tanto na análise de ELF, pela mudança do gradiente para valores mais próximos a 0,5, quanto na de DOS que tem estados de energia ocupados na região de Fermi diferentes dos indicados na DOS da superfície original. A curva indicando a DOS total exibe maior ocupação na faixa de energia em torno do nível de Fermi, quando comparada com a respectiva curva na Figura 3-8. Mas a densidade quando projetada sobre os átomos de oxigênio não contribui com estados ocupados na mesma região, apenas as curvas que descrevem as DOS projetadas sobre arsênio, ferro e enxofre têm estes estados ocupados. Logo, é possível afirmar que as trocas de elétrons entre superfície e oxigênio levam o sistema, como um todo, a uma nova configuração eletrônica. Onde antes poderia alegar a existência de um semicondutor, agora é um condutor pela ausência de *band gap*.

Espécies adsorventes

No processo de passivação explorado neste trabalho é utilizado o complexo [Al(cat)(OH)], Figura 3-12, em que (cat) é o ligante catecolato, que vai interagir com a superfície da arsenopirita pela deposição do alumínio^{29,104}. Analisou-se também como as ligações do ligante catecolato se apresentam em cada forma que ele pode assumir a depender da reação que o composto sofra: como catecol (Figura 3-13a) ou como uma benzoquinona se oxidado (Figura 3-13b).

Os dados de otimização foram obtidos por cálculos feitos no pacote de programas Quantum Espresso (QE), onde é utilizada a mesma metodologia aplicada aos cálculos de superfície (funcional PW91, aplicando ponto gama na amostragem de pontos **K** e energia de corte $E_{\text{cut}} = 30 \text{ Ry}$). Isto porque mais adiante o estudo será feito com sistemas que abordam a superfície e o complexo juntos. Entretanto, também foi considerado pertinente estudar estas moléculas e complexo através de cálculos em fase gasosa e solvente implícito. Tais cálculos foram realizados no programa Gaussian 09, com cálculos de otimização conformacional e de frequência, assim como cálculos NBO de população eletrônica, onde é utilizada a abordagem de bases localizadas, permitindo gerar dados de caráter eletrônico como orbitais moleculares (OM), aumentando a base para investigação estrutural. A metodologia aplicada neste caso foi com funcionais de troca e de correlação PW91 e funções de base 6-31++G(d,p).

Os valores de comprimentos de ligação estão nas tabelas 6 e 7 a fim de comparação. É importante se atentar a estes dados para observar mudanças que ocorrem na estrutura em decorrência da interação com outras espécies, posteriormente nos estudos de adsorção sobre a superfície (001) da arsenopirita. A acurácia dos dados obtidos nas duas metodologias é essencial para possibilitar a análise dessas mudanças. Os dados dispostos nas tabelas, de resultados obtidos por ondas planas e bases localizadas, têm diferenças muito pequenas e podem ser usados em conjunto sem trazer problema para a interpretação dos resultados. Na Tabela 6 esta diferença se dá nas segunda e terceira casas decimais, as maiores variações ocorrem com as ligações Al – OH e Al – O, com valores maiores de comprimento de ligação nos resultados de base localizada. O conjunto de funções de base utilizado é do tipo polarizado, com adição de funções do tipo *d*. Estas características trazem maior descrição da função de onda dos átomos de alumínio e oxigênio, tanto pela possibilidade de distorções dos orbitais atômicos pela influência de núcleos próximos, quanto pela contribuição de orbitais atômicos não ocupados¹⁰⁵.

Portanto, espera-se que os resultados, estruturais e eletrônicos, para este complexo provenientes desta metodologia sejam muito confiáveis.

Na Tabela 7 a diferença dos valores dos comprimentos de ligação entre as duas metodologias são ainda menores. Além disso, é possível observar a mesma tendência para a descrição das ligações duplas entre C – C no catecol e na benzoquinona. No primeiro a variação de uma para a outra é pequena, indicando ressonância entre elas. E na segunda passa a ter bem marcado onde se encontram as ligações duplas, entre C2 – C3 e C4 – C5 e as simples.

De acordo com Park et al.²⁹ o mecanismo de deposição de alumínio na superfície da arsenopirita conta com a saída do ligante catecolato do complexo, portanto deve-se atentar às alterações que ocorrem na estrutura do complexo quando interage com a arsenopirita, principalmente nas ligações entre Al – O e O – C.

Figura 3-12: Representação do complexo [Al(cat)(OH)]. Os átomos marrons são carbono, os vermelhos são oxigênio, o azul é alumínio e os brancos são de hidrogênio.

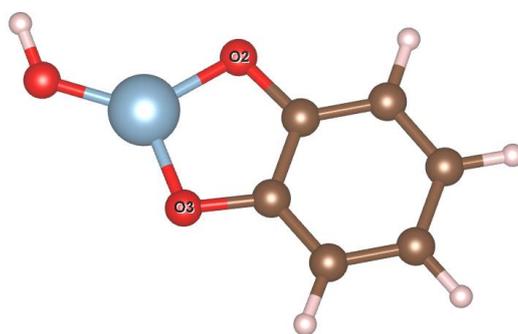


Tabela 6: Valores de comprimentos de ligação em Å do complexo [Al(cat)(OH)].

	Comprimento de ligação (Å)	
	Ondas Planas	Bases Localizadas
Al – OH	1,675	1,702
Al – O *	1,730	1,754
O – C *	1,392	1,389
C – C *	1,399	1,405

* Valor médio dos comprimentos de ligação.

Figura 3-13: a) Representação da molécula de catecol e b) representação da molécula *o*-benzoquinona, ambas com as respectivas identificações dos átomos. Os átomos marrons são carbono, os vermelhos são oxigênio e os brancos são hidrogênio.

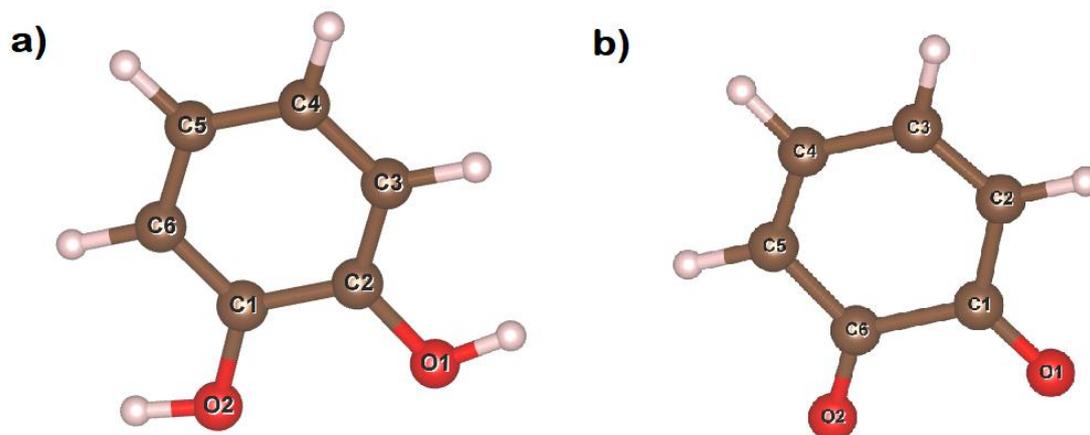


Tabela 7: Valores de comprimentos de ligação em Å da molécula de catecol e benzoquinona.

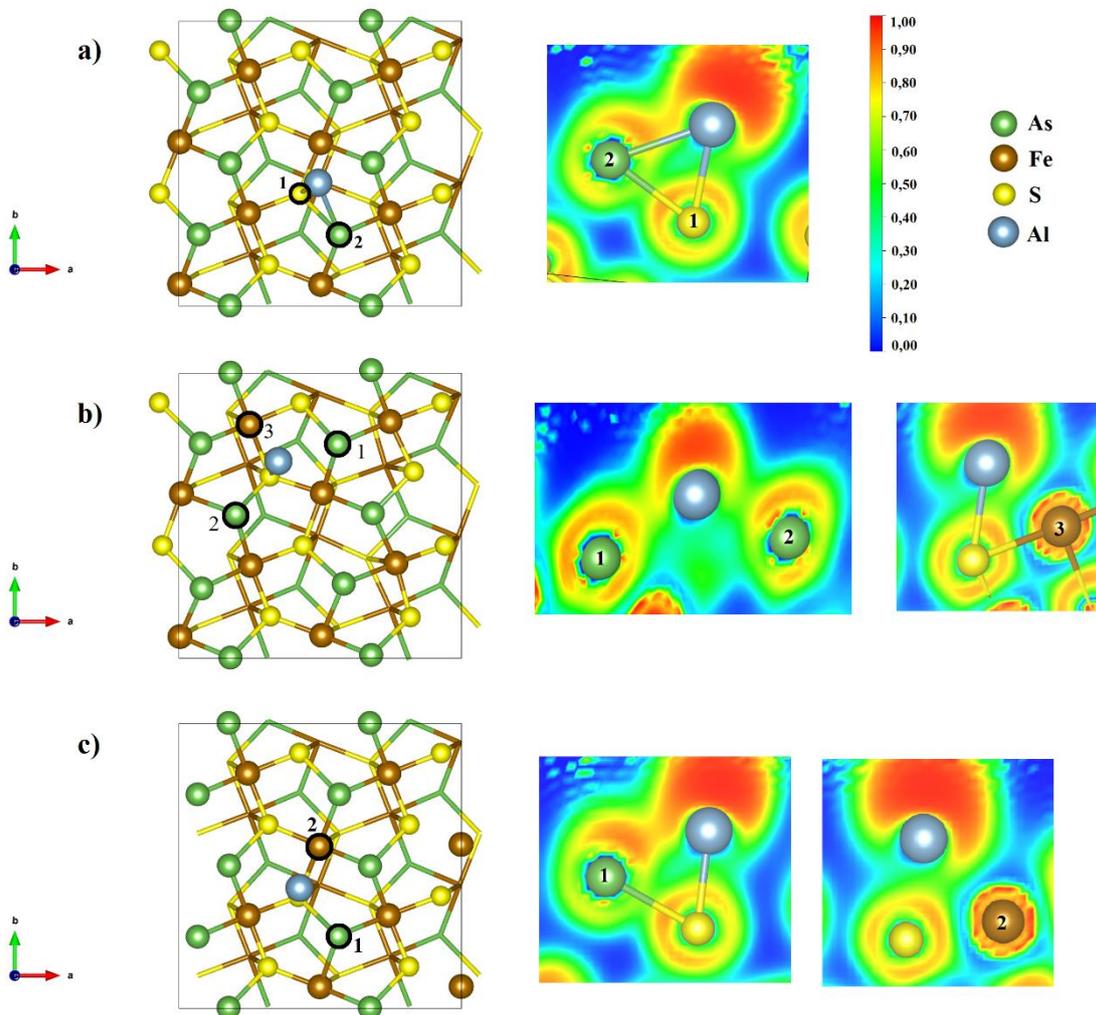
	Comprimento de ligação (Å)			
	Catecol		<i>o</i> -benzoquinona	
	Bases localizadas	Ondas Planas	Bases Localizadas	Ondas Planas
C – O *	1,378	1,376	1,230	1,227
C (1) – C (2)	1,412	1,408	1,473	1,468
C (2) – C (3)	1,399	1,395	1,361	1,353
C (3) – C (4)	1,404	1,398	1,462	1,457
C (4) – C (5)	1,402	1,394	1,361	1,354
C (5) – C (6)	1,405	1,398	1,473	1,468
C (1) – C (6)	1,397	1,395	1,572	1,570

* Valor médio dos comprimentos de ligação.

Adsorção de complexos na superfície

Para iniciar o estudo da interação do complexo com a superfície, é inevitável que seja avaliado o sítio de adsorção mais adequado. Em princípio, foram realizadas otimizações de estruturas que continham apenas um átomo de alumínio sobre a superfície (001), Figura 3-14, sendo este posicionado próximo a cada um dos possíveis sítios: Fe, As e S. As energias de adsorção encontradas são $-68,56 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-68,45 \text{ kcal mol}^{-1}$ para as adsorções feitas sobre arsênio e enxofre, respectivamente. Já a estrutura com sítio inicial de Fe é a mais favorável, com energia de adsorção igual a $-80,12 \text{ kcal mol}^{-1}$. A preferência pela última estrutura pode ser explicada pelas interações que ocorrem, uma vez que o átomo de alumínio tende a realizar três ligações e este é o único caso que isso ocorre, ele realiza duas ligações de caráter covalente com átomos de As e uma com um átomo de S, além de uma aproximação eletrostática ao Fe. É importante observar que em todos os casos o átomo de alumínio não ficou exatamente sobre o átomo do sítio de adsorção inicial. Ao final das otimizações dos sistemas, o Al ligou-se ao arsênio e/ou ao enxofre com um caráter covalente, enquanto aproximou-se do ferro por forças eletrostáticas. Estas observações são feitas pelo resultado de ELF, no qual é possível visualizar regiões de localização eletrônica entre Al – As e Al – S, ou seja, onde o gráfico de ELF é próximo a 1, enquanto nas regiões entre Al – Fe pode-se ver o ELF próximo a 0, indicando uma interação coulombiana.

Figura 3-14: Representações da superfície (001) da arsenopirita com um átomo de alumínio adsorvido inicialmente sobre o sítio de a) As, b) Fe e c) S. Gráficos de ELF referentes a cada uma das estruturas citadas.



Utilizando a posição do átomo de alumínio do sistema mais favorável como referência, foi adicionado o complexo $[Al(cat)(OH)]$ à superfície, Figura 3-15. A energia de adsorção obtida para este sistema é $E_{ads} = -30,04 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ocorre a ligação entre Al – As com comprimento de $2,553 \text{ \AA}$ e por consequência dela observa-se diferenças estruturais no complexo em comparação a ele isolado. Na tabela 8 são apresentados os comprimentos de ligação que sofreram mudanças nesta otimização e que evidenciam a interferência causada pela interação do complexo com a superfície. Houve um pequeno aumento nos comprimentos de ligação Al – O, resultado da nova ligação do alumínio com o arsênio da superfície, e a diminuição dos comprimentos de ligação entre O – C, que

indica um aumento da força de ligação entre esses átomos do ligante catecolato, como uma consequência da diminuição do compartilhamento de elétrons desse ligante com o alumínio.

Figura 3-15: Superfície da arsenopirita com o complexo $[Al(cat)(OH)]$ adsorvido, ligando-se ao átomo de As.

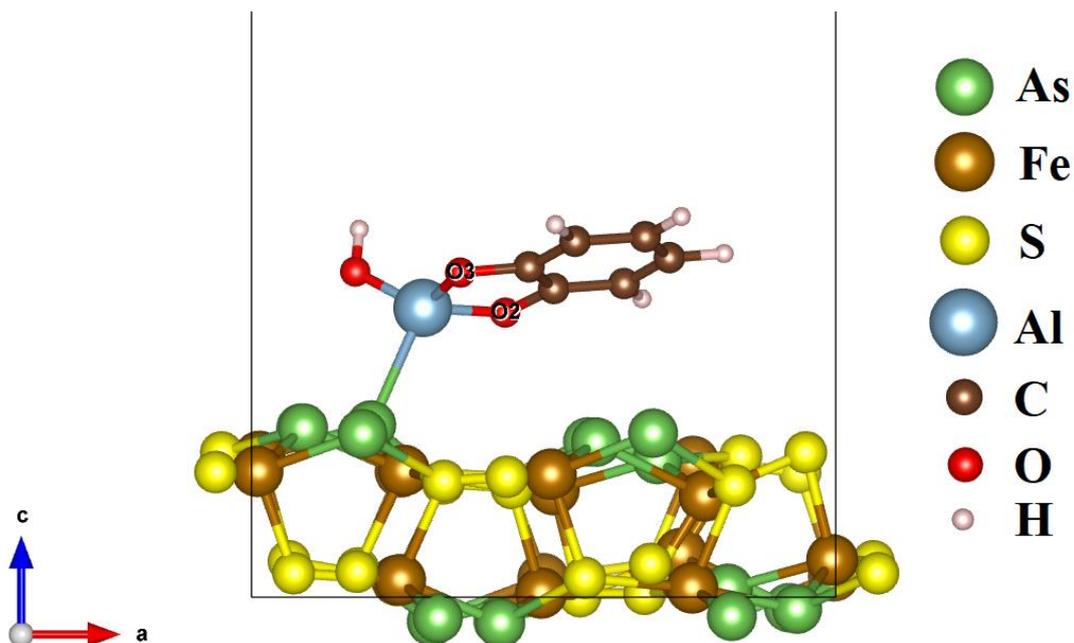


Tabela 8: Valores de comprimentos de ligação do complexo $[Al(cat)(OH)]$ ligado a superfície e comparação com seus valores originais.

	Comprimento de ligação/(Å)	Diferença com o complexo isolado/(Å)
Al – OH	1,711	0,035
Al – O (2)	1,802	0,071
Al – O (3)	1,794	0,065
O (2) – C	1,355	-0,036
O (3) – C	1,351	-0,040
C – C *	1,405	0,006

* Valor médio dos comprimentos de ligação das seis ligações C – C realizadas no anel.

Com o propósito de obter uma simulação estrutural mais correta, foram realizadas tentativas de emular uma esfera de solvatação em torno do complexo. Começando com apenas uma molécula de água até três, que terminaria compondo o número de

coordenação igual a 6, o máximo observado para complexos de alumínio. As estruturas analisadas estão representadas na Figura 3-16 e os valores de energia de adsorção são dispostos na Tabela 9. É dado que o sistema com duas moléculas de água coordenadas ao alumínio é o mais estável, seguido daquele com três. Analisando qualitativamente as informações passadas pelas imagens geradas das estruturas e das regiões de diferença de densidade eletrônica, essa estabilidade pode ser atribuída, no primeiro caso, à maior simetria do complexo e à interação com a superfície; enquanto no último caso pode ser pelas ligações de hidrogênio geradas entre os ligantes e a molécula de água não coordenada. Ao comparar também o sistema composto apenas pelo complexo e superfície da Figura 3-15 e aquele que adiciona uma molécula de água, Figura 3-16a, há uma diferença de mais de 10 kcal mol⁻¹, evidenciando ainda mais a relevância que pode ter a ligação de hidrogênio neste caso.

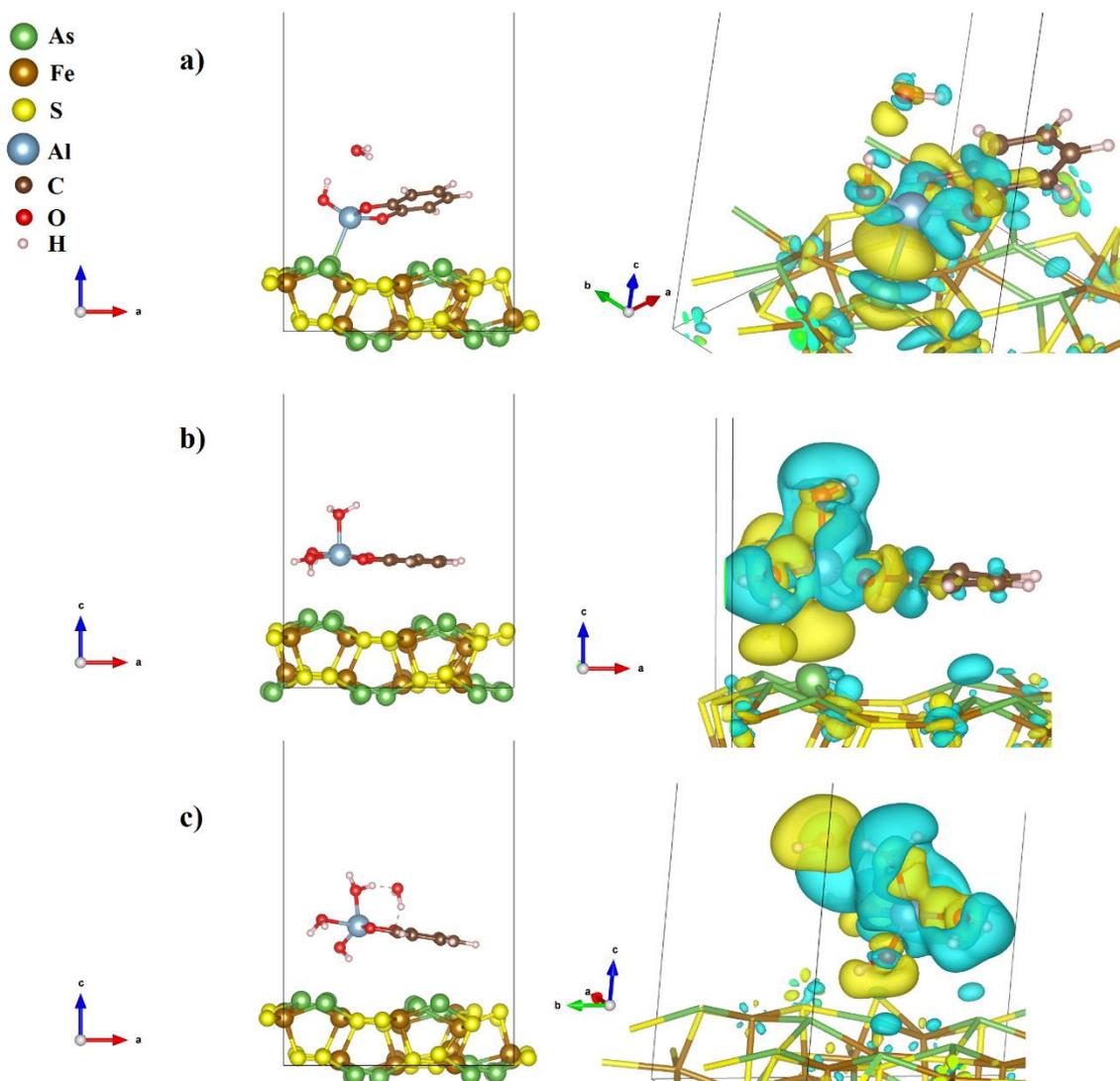
Tabela 9: Valores de energia de adsorção do complexo [Al(cat)(OH)] com 1 H₂O, 2 H₂O e 3 H₂O na superfície.

	E _{ads} / kcal mol ⁻¹
1 H ₂ O	-41,2
2 H ₂ O	-53,1
3 H ₂ O	-51,5

Na Figura 3-16a o sistema com uma molécula de água apresenta interação do alumínio com o arsênio da superfície que se encontram a uma distância de 2,534 Å – diferença de 0,019 Å menor que a estrutura anterior sem água – demonstrado pela região amarela de densidade eletrônica positiva. Entretanto a molécula de água adicionada ao sistema não se coordena ao alumínio e tem seu oxigênio interagindo com o hidrogênio da hidroxila do complexo a uma distância de 2,112 Å. A distância entre alumínio e oxigênio da molécula de água é de 3,528 Å. É possível observar também a saída de densidade eletrônica pela região em azul na ligação entre o alumínio e os átomos de oxigênio do ligante catecolato – valor médio de comprimento de ligação igual a 1,804 Å, 0,074 Å maior que em comparação ao complexo isolado – assim como o aumento de densidade na região em amarelo sobre as ligações desses mesmos átomos de oxigênio com os de carbono do ligante – comprimento de ligação médio de 1,351 Å, diminuição de 0,041 Å em comparação ao complexo isolado. As diferenças de comprimentos de ligação desta

estrutura em comparação a estrutura do complexo isolado têm valores muito similares às apresentadas na Tabela 8, o que era esperado, uma vez que não há interação com a água.

Figura 3-16: Representações da superfície da arsenopirita com o complexo $[Al(cat)(OH)]$ e suas respectivas regiões de densidade eletrônica, em que amarelo representa a presença positiva de densidade eletrônica e azul representa presença negativa de densidade eletrônica. a) Com adição de uma H_2O , b) 2 H_2O e c) 3 H_2O .



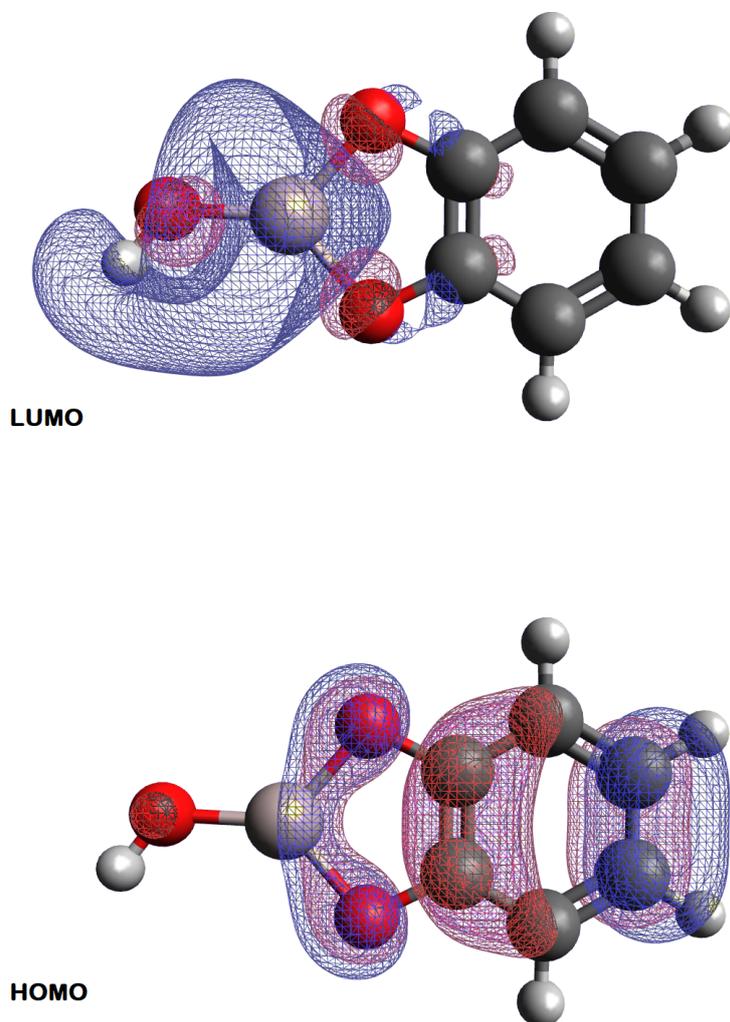
Na estrutura com duas moléculas de água coordenadas ao alumínio, Figura 3-16b, o complexo passa a apresentar geometria pirâmide de base quadrada, em que uma molécula H_2O está ligada ao Al no mesmo plano que OH e catecolato, enquanto a outra H_2O liga-se ao Al por cima, apresentando comprimentos de ligação iguais a 1,974 Å e 1,993 Å, respectivamente. Há uma provável interação entre alumínio e arsênio representada por uma região de densidade eletrônica entre eles, que se encontram a 3,233

Å de distância – 0,699 Å maior que na estrutura anterior e 0,680 Å maior que na estrutura sem moléculas de H₂O. Também pode ser visualizada densidade eletrônica entre o hidrogênio da água com outro arsênio vizinho.

Na terceira estrutura, Figura 3-16c, com três moléculas de água, observa-se que a última molécula de água adicionada não entra na esfera de coordenação do complexo, permanecendo próxima apenas por ligações de hidrogênio. E estas ligações parecem estabilizar o sistema de forma que o complexo não se aproxima mais da superfície – distância entre Al – As é de 4,220 Å, maior em 1,667 Å que a estrutura sem H₂O – e não é evidenciada densidade eletrônica compartilhada entre alumínio e arsênio. Isto era esperado, uma vez que há efeitos estéreos que dificultam a aproximação do complexo à superfície. Tanto no sistema com duas quanto no com três moléculas de água está presente o mesmo comportamento de deslocamento de elétrons aparente no sistema com apenas uma H₂O, em que eles saem das ligações entre Al – O que são do complexo original isolado [Al(cat)(OH)] e aparecem nas ligações novas com H₂O ou nas já existentes entre O – C do ligante catecolato. As ligações Al – O aumentam seu comprimento em 0,099 Å e 0,097 Å nas adsorções com duas e três águas respectivamente, e as ligações O – C diminuem em 0,048 Å e 0,024 Å respectivamente.

Em cálculos realizados com bases localizadas foram analisadas não só as geometrias das espécies, como mostrado anteriormente, mas também foram obtidas representações dos orbitais moleculares. Na Figura 3-17 são apresentados os orbitais HOMO e LUMO do complexo [Al(cat)(OH)]. No último é possível observar a característica de orbital antiligante sobre as ligações do alumínio com os oxigênios. Ou seja, ao entrar mais um elétron a este sistema vindo a ocupar o orbital LUMO, os lóbulos com sinais opostos do orbital tendem a se repelir e é esperado que as ligações se tornem menos favoráveis. O que explica a tendência na diminuição de densidade eletrônica entre o alumínio e seus ligantes observada na Figura 3-16.

Figura 3-17: Representações dos orbitais moleculares HOMO e LUMO do complexo [Al(cat)(OH)]. Os átomos de carbono são representados pelas esferas em cinza escuro, de hidrogênio em cinza claro, de alumínio em rosa claro e oxigênio em vermelho.



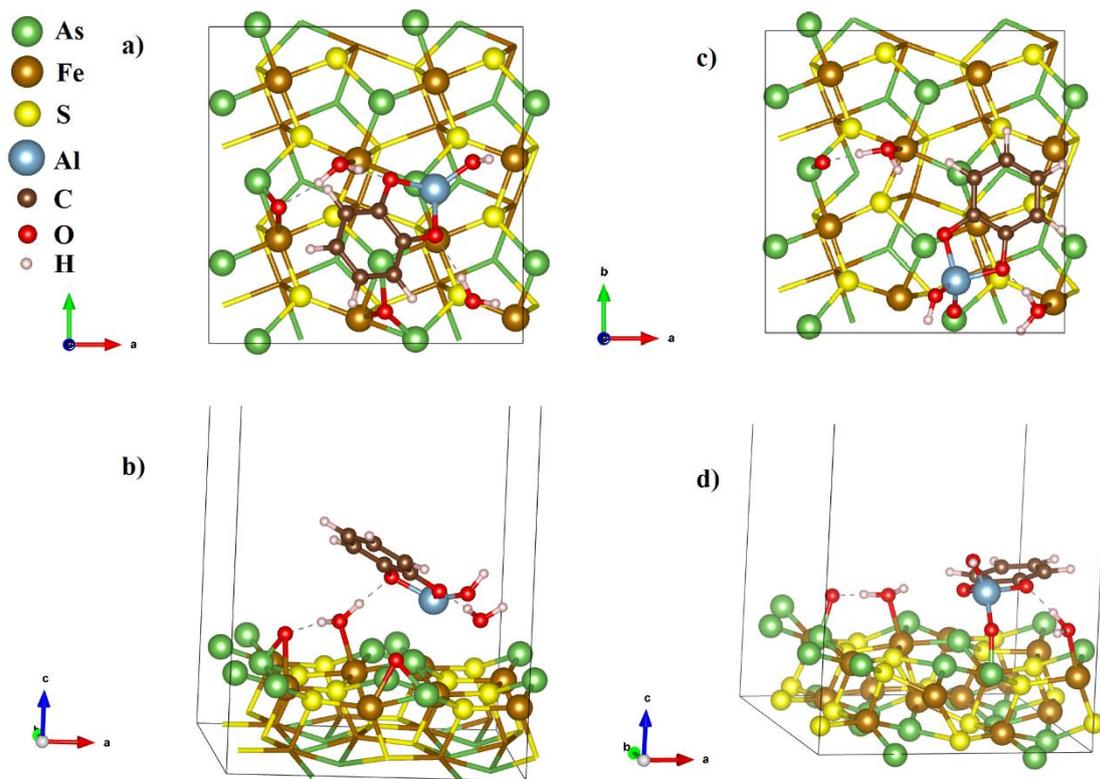
Apesar de contribuir para a compreensão da interação do complexo de alumínio com outras espécies, trazer as moléculas de água para a esfera de coordenação do complexo não ajuda na investigação da relação dele com a superfície da arsenopirita visada neste trabalho. Isto porque a otimização do sistema solvatado tende a se estabilizar, com grande contribuição da formação de ligações de hidrogênio, sem levar à interação com a superfície. Neste ponto é importante lembrar que o meio é não só aquoso, mas também conta com a presença de outras espécies oxidantes como o oxigênio dissolvido. E a arsenopirita é o objeto de estudo que é oxidado, e no qual queremos investigar formas de impedir que esta oxidação ocorra. O complexo de alumínio tem a função de passivar

o mineral que sofre a oxidação. Logo, passamos a estudar a adsorção de $[Al(cat)(OH)]$ na superfície, sobre a qual tem adição de moléculas de água e de oxigênio dissolvido.

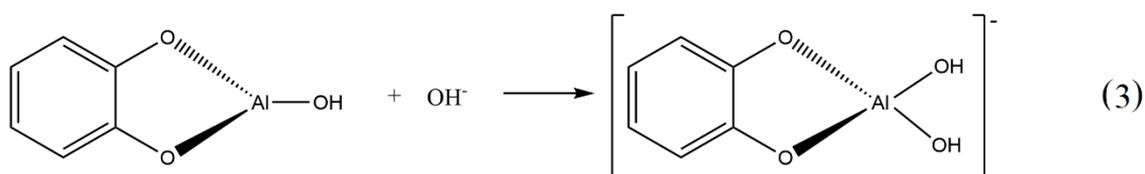
Começando pelo menor sistema, a superfície com apenas duas moléculas de água e uma de oxigênio em sua forma dissociada, o complexo foi posicionado de dois modos: com o alumínio e com o catecolato próximos aos átomos de oxigênio. Na Figura 3-18 estão as representações dessas duas possibilidades, em que a) e b) representam a estrutura otimizada com o catecolato voltado aos átomos de oxigênio na superfície, apresentando energia de adsorção $E_{ads} = -30,73 \text{ kcal mol}^{-1}$; enquanto c) e d) trazem o alumínio próximo aos átomos de oxigênio, com energia de adsorção $E_{ads} = -81,96 \text{ kcal mol}^{-1}$, quase 50 kcal mol^{-1} mais favorável que o anterior. No segundo caso o complexo não tem o átomo de alumínio ligado ao arsênio como em todos os casos anteriores, nesta estrutura a ligação é realizada com um oxigênio que se encontra ligado a um arsênio da superfície. Este oxigênio pertence à molécula de O_2 dissociada, e antes da ligação com o complexo ele encontrava-se em ponte entre As e Fe.

As mudanças estruturais no sistema da Figura 3-18c,d são principalmente nas espécies adsorventes. As ligações C – O têm comprimento médio igual a $1,355 \text{ \AA}$ – menor que o obtido para o complexo isolado, mas próximo do apresentado pela molécula de catecol isolada. Já as ligações Al – O, com comprimento de ligação médio de $1,825 \text{ \AA}$, são quase $0,1 \text{ \AA}$ maiores que as obtidas para o complexo isolado. Os átomos de oxigênio que se encontravam em ponte entre ferro e arsênio passaram a ligar-se apenas ao arsênio na superfície; um deles ligou-se também ao alumínio e outro faz ligação de hidrogênio com a água vizinha, cuja tendência é a formação de duas hidroxilas⁹⁹. Outro dado importante de ser ressaltado é a mudança no número de elétrons sobre os átomos, que o arsênio, da ponte As – O – Al, teve um aumento de $0,324$ elétrons em comparação à estrutura com átomos de oxigênio adsorvidos mas sem o complexo, ou seja, houve redução deste átomo. A quantidade fracionada de elétrons é obtida porque quando ocorre reações de redox, não é literalmente a troca de um ou mais elétrons e sim um valor aproximado a este número inteiro. No caso de sólidos ainda ocorre uma maior dispersão desta carga na sua estrutura^{106,107}.

Figura 3-18: Representações das inclusões do complexo [Al(cat)(OH)] no sistema da superfície (001) da arsenopirita com duas moléculas de água e uma de oxigênio. a) e b) catecolato próximo aos átomos de oxigênio; c) e d) de alumínio próximo aos de oxigênio.



Em análise da otimização da estrutura e dos cálculos de frequência vibracional do $[\text{Al}(\text{cat})(\text{OH})_2]^{-1}$, que é uma aproximação do complexo formado sobre a superfície da arsenopirita, foi possível obter a energia livre de Gibbs da reação de formação dele em solução ($\Delta G_{\text{solução}}$) a partir da ligação da espécie OH^- ao $[\text{Al}(\text{cat})(\text{OH})]$ de acordo com a seguinte equação química, Equação 3:



Para obter o valor da $\Delta G_{\text{solução}}$ da reação¹⁰⁸, primeiro precisamos obter o valor de $\Delta G_{\text{gás}}$, logo, otimizamos a estrutura e realizamos cálculos de frequência vibracional dos reagentes e produto em fase gasosa. Assim, são obtidos os valores de energia de repulsão

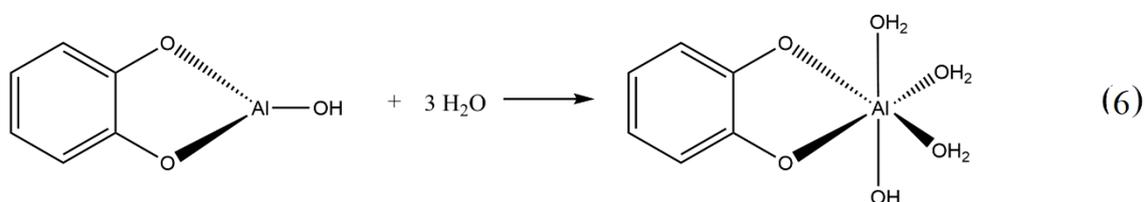
eletrônica e nuclear (ΔE_{ele}) e contribuição térmica (ΔG_T), que são associados de acordo com a Equação 4:

$$\Delta G_{gás} = \Delta E_{ele} + \Delta G_T \quad (4)$$

Depois é repetido o procedimento, mas utilizando o modelo de solvente implícito – ou *PCM – Polarizable Continuum Model*. Deste cálculo obtemos a energia livre de solvatação da espécie, G_{PCM} . Assim, seguindo a Equação 5, podemos obter a $\Delta G_{solução} = -57,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Portanto, temos que a formação desta nova espécie é tanto favorável quanto espontânea.

$$\Delta G_{solução} = \Delta G_{gás} + G_{PCM} \quad (5)$$

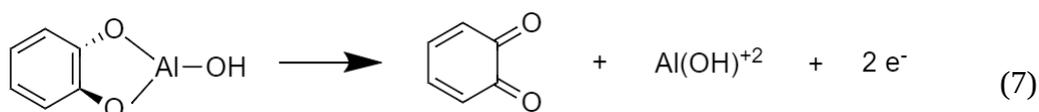
Com os resultados estruturais, de energia de adsorção e de energia livre de Gibbs, é possível assumir que a adsorção do complexo na superfície sob ação de agentes oxidantes ocorrerá via uma ponte de oxigênio, entre alumínio e ferro. Agora, adicionamos a este sistema o catecolato de alumínio também coordenado a 3 moléculas de água, como representado na Equação 6. Para a hidratação do complexo também foi calculada a energia livre de Gibbs da reação em solução aquosa, $\Delta G_{solução} = -7,6 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Na Figura 3-19 são apresentadas as estruturas: a) complexo tri-hidratado próximo à superfície, mas mantendo apenas ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio adsorvidos; em seguida, b) duas moléculas de água da esfera de coordenação do complexo transferem prótons aos dois átomos de oxigênio dissociados na superfície, formando duas hidroxilas na superfície e mais duas no complexo, sendo uma dessas ligada à superfície formando a ponte $\text{Al} - \text{O} - \text{As}$ como já visto anteriormente; e c) um dos átomos de oxigênio do catecolato é protonado por uma molécula de água da superfície, que se torna uma hidroxila e muda sua adsorção do átomo de ferro para o átomo de arsênio vizinho; e por fim, d) ocorre a saída do ligante catecolato, formando a espécie mono-hidratada do $\text{Al}(\text{OH})_3$.

O processo mostrado na Figura 3-19 e descrito anteriormente baseia-se em resultados obtidos por Park et al.^{29,104}, que estudaram experimentalmente a passivação da arsenopirita utilizando complexos com catecol. A partir dos resultados obtidos nessas pesquisas, foi proposto um mecanismo em três etapas:

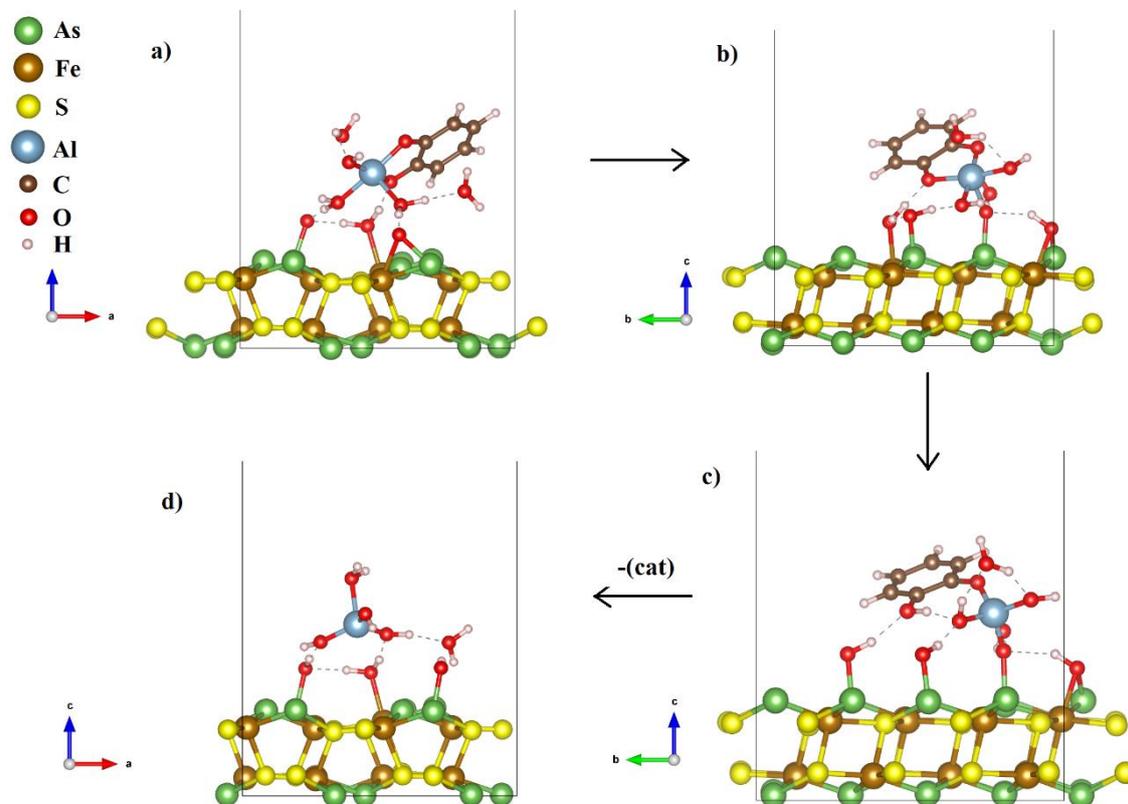
1. Adsorção de $[Al(cat)]^+$, cujo aumento da sua concentração melhora a formação do recobrimento;
2. Decomposição oxidativa, que ocorre irreversivelmente por reação de uma etapa – representada na Equação 6 –, determinado por análise de voltametria cíclica;



3. Precipitação de Al^{+3} levando a formação do recobrimento, o qual é composto de bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) e boemita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$).

Este recobrimento se mostrou estável sob pH controlado entre 5 e 8. E quando submetida a medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria, mostrou que as reações anódicas e catódicas de meia célula da arsenopirita foram suprimidas^{29,104}.

Figura 3-19: Representações da adsorção de $[Al(cat)(OH)]_3 \cdot 3 H_2O$ na superfície (001) da arsenopirita com duas moléculas de água e uma de oxigênio.



Entretanto, ao final do mecanismo exposto no presente trabalho, não ocorre interação do tri-hidróxido de alumínio com a superfície, que é a etapa final proposta para a passivação da arsenopirita. Na Figura 3-20 é mostrada a diferença de densidade de cargas do sistema da superfície com $O_2 + 2H_2O$ e com o $Al(OH)_3 \cdot H_2O$ (Figura 3-19d), evidenciando a ausência de densidade eletrônica entre a espécie de alumínio e a superfície, e a presença de trocas apenas entre os ligantes e as hidroxilas e átomos de oxigênio adsorvidos. Para confirmar que a causa para a falta de interação entre o alumínio e a superfície é a presença das moléculas de água, foi otimizado o sistema sem as moléculas de água coordenadas e sem o íon catecolato, simulando a sua saída – Figura 3-21. Apresentando o sistema desta forma temos as regiões de densidade de cargas na qual está presente a troca de elétrons entre alumínio e arsênio. Portanto, o sistema estudado (Figura 3-19) ainda não está adequado.

Figura 3-20: Representação das regiões com presença de densidade eletrônica positiva (amarelo) e negativa (azul) do tri-hidróxido de alumínio mono-hidratado.

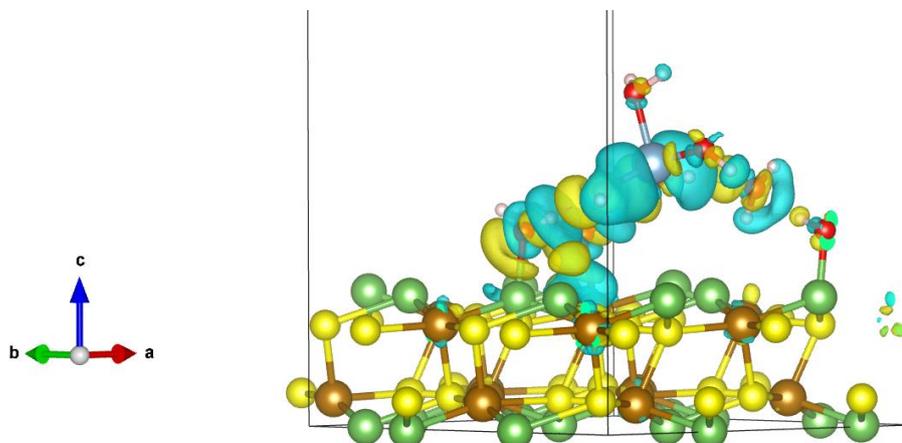
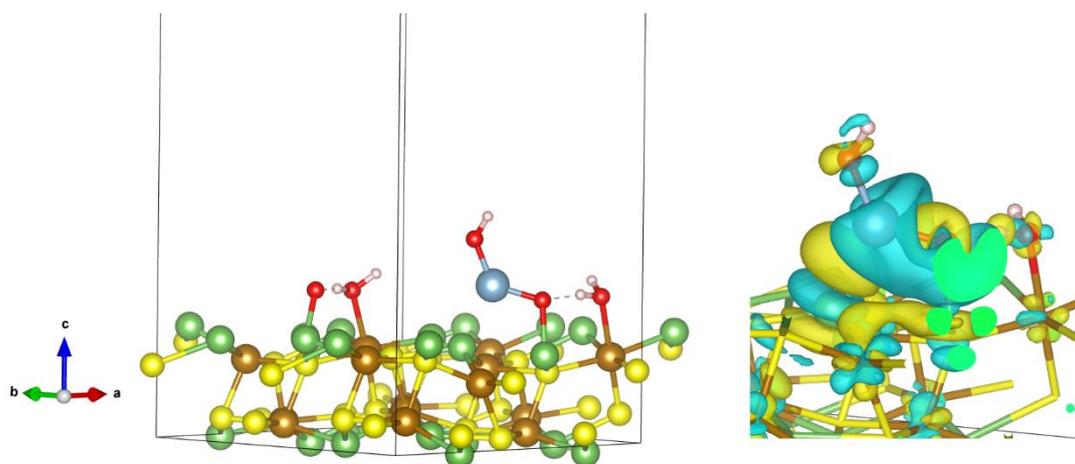


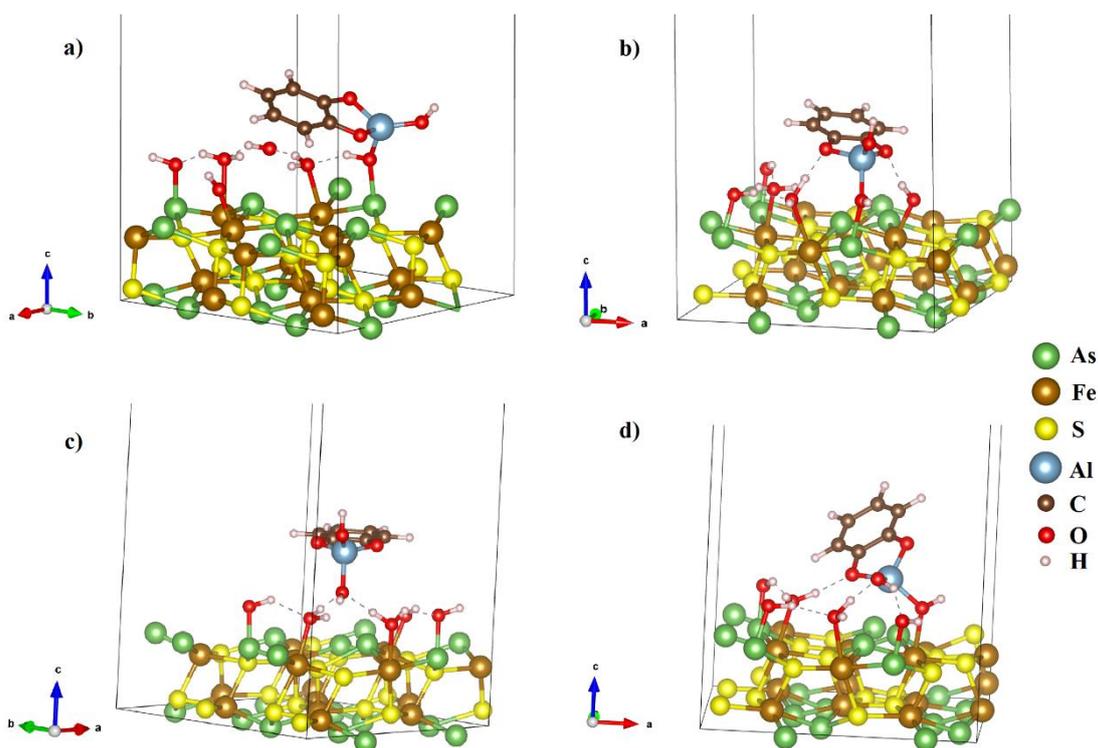
Figura 3-21: Representação do hidróxido de alumínio ligado ao oxigênio da superfície e a sua respectiva região de diferença de densidade de cargas, onde amarelo é a presença positiva de elétrons e em azul é a região de onde saíram os elétrons.



Pode-se constatar que as moléculas de água adicionadas ao complexo continuam dificultando a sua chegada à superfície, enquanto as espécies de oxigênio previamente adsorvidas proporcionam, além da melhor descrição do meio, uma melhor adsorção para o complexo – comparando as energias de adsorção com e sem essas espécies. Partindo destas observações é proposto o sistema da superfície com $O_2 + 4H_2O$ e o complexo $[Al(cat)(OH)]$, Figura 3-22. A escolha por mudar para um sistema com mais átomos de oxigênio adsorvidos é justificada pelo estudo de oxidação da superfície (001) da arsenopirita feito por Silva⁹⁹, no qual é demonstrada a troca de átomos de hidrogênio entre

as diferentes espécies H_2O , O e OH , tendendo à maior formação de hidroxilas. Portanto, quando a arsenopirita sofre o processo de lixiviação por agentes oxidantes, é esperada a presença maior de OH em sua superfície, assim como é representada pelo sistema com a adsorção de $\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3-8c,d).

Figura 3-22: Representações das diferentes formas de adsorção do complexo $[\text{Al}(\text{cat})(\text{OH})]$ na superfície com $\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.



Na Figura 3-22 são apresentadas quatro diferentes formas de tentar realizar a adsorção do complexo. Em a) o alumínio liga-se à espécie OH que se encontra sobre o As_3 , com energia de adsorção $E_{\text{ads}} = -32,31 \text{ kcal mol}^{-1}$; b) o alumínio liga-se à espécie OH ligada ao As_{10} , com $E_{\text{ads}} = -36,61 \text{ kcal mol}^{-1}$; c) o alumínio liga-se à espécie OH que estava ligada ao As_{11} , mas que acaba se desprendendo deste e o complexo, agora $[\text{Al}(\text{cat})(\text{OH})_2]^{-1}$, não apresenta interação com a superfície ($E_{\text{ads}} = -40,84 \text{ kcal mol}^{-1}$); e por fim, em d) o alumínio liga-se à única hidroxila que se encontra adsorvida sobre um átomo de ferro, Fe_{10} , com $E_{\text{ads}} = -64,76 \text{ kcal mol}^{-1}$. As posições são explicadas com os índices apresentados na Figura 3-8d.

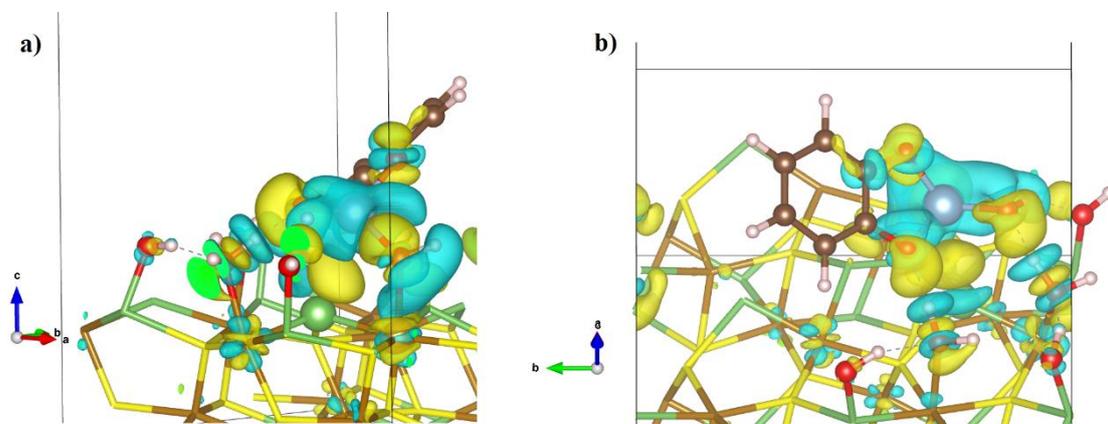
Assim como exposto, a estrutura energeticamente mais favorável é a última (Figura 3-22d), e o seu principal diferencial é a adsorção de hidroxila sobre ferro, o que

já poderíamos esperar, uma vez que foram apresentados resultados evidenciando que os átomos de ferro da superfície mantêm interações de caráter essencialmente eletrostático. Além dos gráficos de DOS projetada sempre mostrar a maior contribuição do átomo de ferro nas bandas de valência e condução, indicando que ele tem maior capacidade de receber e doar elétrons. E a hidroxila, que pode ser considerada uma base dura, tem preferência por este tipo de interação.

Pela integração dos valores de DOS projetada sobre os átomos deste sistema obtemos o número de elétrons do átomo de Fe10, o qual apresenta um ganho de 0,156 elétrons, ou seja, é ligeiramente reduzido. Ao analisar o número de elétrons do alumínio, primeiro no complexo isolado e depois no complexo inserido neste sistema, há a perda de 2,432 elétrons. Ocorre a perda de 0,530 elétrons nos átomos de oxigênio do catecolato também. Portanto, podemos afirmar que se inicia o processo de decomposição oxidativa esperado para o catecolato de alumínio quando é adsorvido à superfície.

Estruturalmente, as diferenças observadas no complexo, em comparação a ele mesmo isolado, condizem com as trocas de elétrons apresentadas e com os resultados anteriores de adsorção. Entre os átomos de alumínio e oxigênio do catecolato houve aumento nos comprimentos de ligação, com o oxigênio do ligante que interage com o hidrogênio da água houve aumento de 0,1 Å, enquanto com o outro oxigênio o aumento foi de apenas 0,06 Å – vamos chamar estes átomos de oxigênio de O1 e O2, respectivamente. Já as ligações C – O diminuíram, e a mudança do comprimento da ligação com o O1 foi menor que a mudança observada para o O2, 0,02 Å e 0,05 Å respectivamente. Vendo as regiões com presença positiva de elétrons na Figura 3-23, com a representação do resultado de diferença de densidade de cargas, a imagem *b* traz uma resolução para estes parâmetros estruturais expostos. Na qual ocorre a saída de elétrons na região de ligação de O1 com o alumínio e o aumento de densidade eletrônica na região dos seus pares de elétrons não ligantes, que interage com o hidrogênio da água. Já no O2, que não realiza troca de elétrons e nem novas ligações com outras espécies além dos próprios átomos do complexo, ocorre a saída de densidade eletrônica sobre a ligação com o alumínio e um aumento do compartilhamento de elétrons com o átomo de carbono, de forma a se assimilar a uma sobreposição de orbitais atômicos *p*. Pode-se observar isto tanto na Figura 3-23a quanto na 3-23b. Mais uma informação a ser visualizada pela densidade de cargas é a presença de região de densidade eletrônica entre alumínio e arsênio.

Figura 3-23: Representação das regiões de diferença de densidade de cargas, em que amarelo é positivo e azul é negativo, da estrutura apresentada na Figura 3-22d.



Outras mudanças estruturais importantes são com relação ao ferro e a hidroxila ligada a ele e ao enxofre que se encontra na camada de átomos da superfície abaixo dele. No primeiro caso, Fe – OH, há aumento de 0,26 Å no comprimento de ligação e no segundo, Fe – S, a diminuição de 0,20 Å. Antes do complexo ligar-se à hidroxila, o ferro havia se distanciado em 0,279 Å do enxofre em decorrência da forte ligação que ele faz com a hidroxila. Mas com a chegada do complexo, a hidroxila perde densidade eletrônica compartilhada com o ferro e se distancia dele, o qual volta a ter maior interação com os átomos vizinhos na superfície.

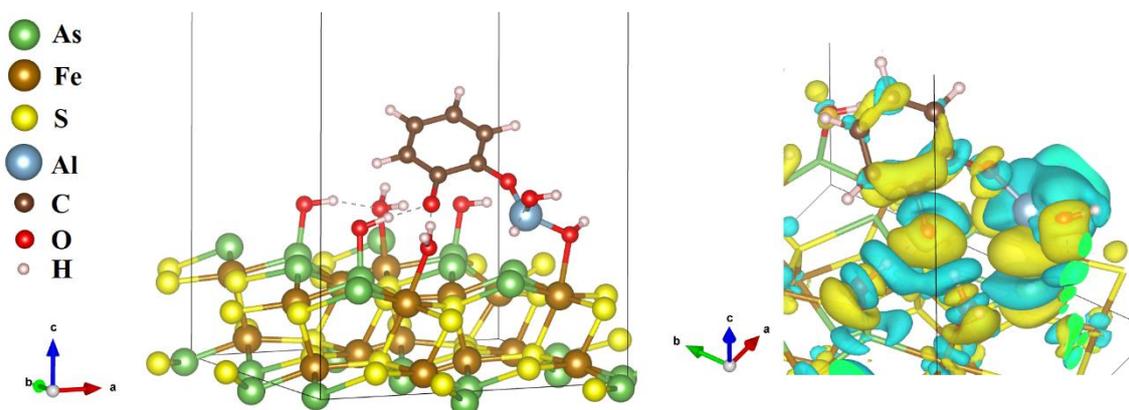
Portanto, é observado nesta adsorção que ocorre interação do alumínio com a superfície pela ligação realizada com a hidroxila e com o arsênio. Além disso, há a perda de densidade eletrônica entre o alumínio e o ligante catecolato, com tendência tanto a formar uma ligação O – H quanto em formar ligação dupla C – O nos átomos de oxigênio do ligante. Esta perda de elétrons é perceptível também nos valores apresentados de número de elétrons sobre os átomos de oxigênio e alumínio do complexo, evidenciando a decomposição oxidativa essencial para a ocorrência da deposição da camada passivadora sobre a superfície.

Na etapa de decomposição oxidativa do complexo ocorre a saída do ligante catecolato e a liberação do íon Al^{3+} . Pelos resultados anteriores já foi possível observar o movimento da densidade eletrônica no sistema de forma a caracterizar um processo de oxidação do complexo e de redução dos átomos da superfície. Portanto, o que precisamos agora é determinar estruturalmente como a saída deste ligante ocorrerá, que pode ser tanto

com o auxílio dos átomos de hidrogênio reduzindo novamente o ligante a catecol, quanto pela formação de ligações duplas entre carbono e oxigênio, resultando em uma benzoquinona, e só posteriormente a formação de hidroxilas. A partir da estrutura otimizada da adsorção do complexo (Figura 3-22d) o catecolato foi afastado do átomo de alumínio para ser possível estudar como o sistema se comportaria com o seu distanciamento.

Na Figura 3-24 é apresentado o resultado de otimização obtido, no qual é nítida a ligação de um dos átomos de oxigênio do ligante com o alumínio (O2), mas o outro permanece distante e interagente com átomos de hidrogênio da superfície (O1). Esta informação é confirmada pela diferença de densidade de cargas, na qual é evidente a densidade positiva de elétrons apenas entre o alumínio e o O2. Enquanto o O1 apresenta densidade positiva de elétrons compartilhada com os átomos de hidrogênio de espécies vizinhas. Os comprimentos de ligação C–O são 1,313 Å e 1,334 Å em O1 e O2, respectivamente. Estes valores são menores que os obtidos para o complexo isolado e para a molécula de catecol, mas ainda são aproximadamente 0,1 Å maiores que os de ligação dupla na benzoquinona. Já a ligação Al–O passou a ser 1,721 Å, menor que aquela obtida para o complexo isolado, provavelmente por haver número de coordenação menor, permitindo maior força de ligação.

Figura 3-24: Sistema com o ligante catecolato afastado do alumínio, realizando ligação por apenas um oxigênio. A diferença de densidade de cargas tem região de densidade positiva em amarelo e de densidade negativa em azul.

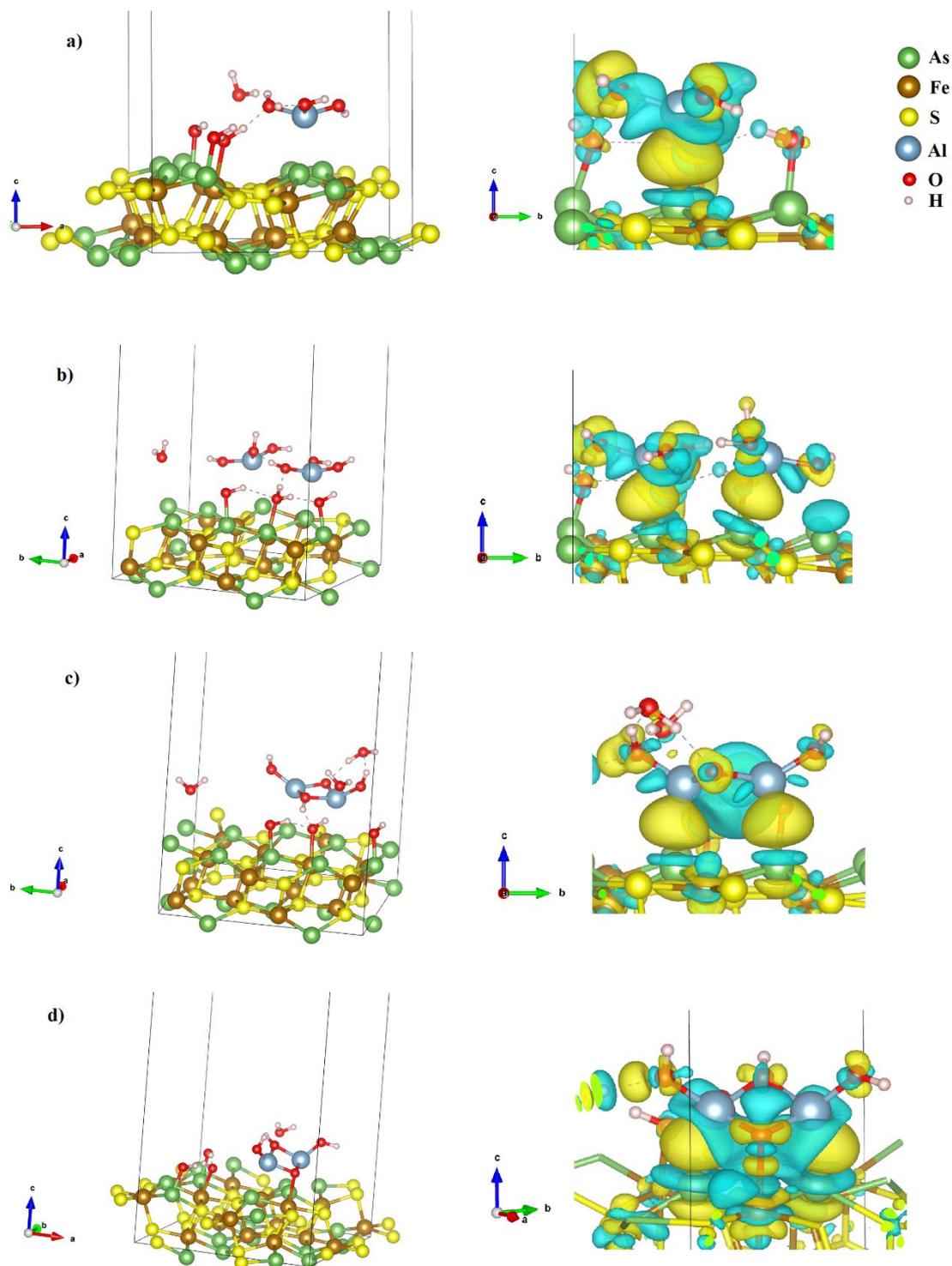


O esperado pelos resultados experimentais^{29,104} é a saída do ligante catecolato em apenas uma etapa, entretanto, apenas afastando o ligante e o alumínio não foi possível

obter este efeito. Por isso, vê-se necessário construir dois tipos de sistemas: um no qual o hidróxido de alumínio, resultante da simples subtração do ligante catecolato, é otimizado com a superfície; e outro no qual a benzoquinona e o catecol são otimizados sobre a superfície sem o hidróxido de alumínio, de forma a ser possível avaliar como cada uma das moléculas se comportam.

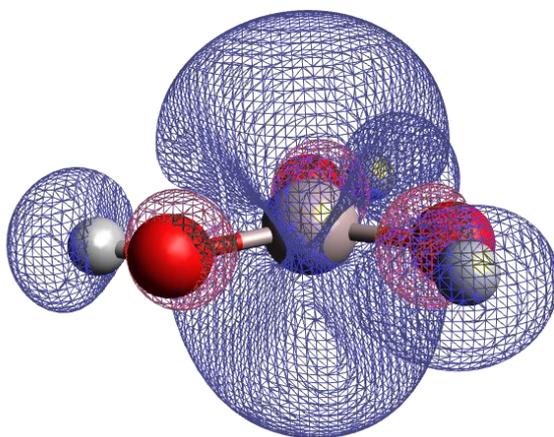
Com a ausência do ligante catecolato, o íon Al^{+3} forma a espécie $\text{Al}(\text{OH})_3$, com a hidroxila a qual já estava ligada, além de outras duas que pertenciam a superfície, Figura 3-25a. O tri-hidróxido de alumínio teve sua estrutura otimizada isoladamente para comparação, por ondas planas com a mesma metodologia utilizada para as adsorções na superfície, e por bases localizadas, juntamente a cálculos de frequência vibracional e população eletrônica. No primeiro caso, os comprimentos de ligação Al – OH obtidos têm valor médio 1,693 Å e no segundo caso, têm 1,720 Å. Esta mesma ligação, mas na estrutura do $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre a superfície de arsenopirita, tem comprimento médio 1,739 Å, maior que para o isolado, principalmente nas ligações que são feitas com os dois átomos de oxigênio que tem interação com os de hidrogênio vizinhos. Já a distância entre Al – As é de 2,582 Å.

Figura 3-25: a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ formado pela saída do ligante catecolato. b) Aproximação do segundo $\text{Al}(\text{OH})_3$ para o processo de dimerização do hidróxido de alumínio. c) Formação do $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_3$, com a saída de duas moléculas de água e a ligação com o hidrogênio de uma H_2O . d) Retirada das duas moléculas de água do sistema, otimizando o oxi-hidróxido de alumínio sobre a superfície. Todas as figuras são acompanhadas de suas respectivas representações de diferença de densidade de cargas, em que a densidade positiva de elétrons é dada pela região em amarelo e a negativa pela azul.



Pelo cálculo de população eletrônica realizado foi possível obter a imagem representativa do orbital LUMO do $\text{Al}(\text{OH})_3$, Figura 3-26. Nesta imagem visualiza-se grande parte do orbital molecular sobre o átomo de alumínio. E isto é observado, com uma forma muito similar, na imagem de diferença de densidade eletrônica da Figura 3-25a, em que o alumínio tem região de presença positiva de elétrons com o arsênio da superfície.

Figura 3-26: Representação do orbital molecular LUMO do $\text{Al}(\text{OH})_3$.



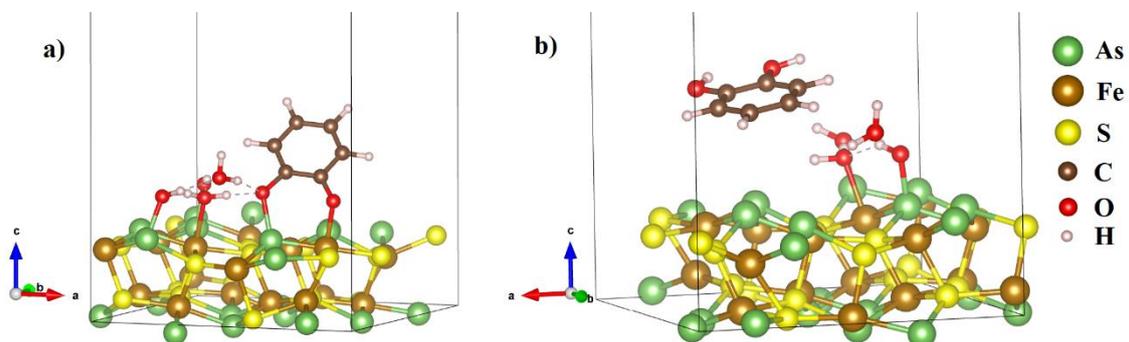
A passivação da superfície ocorre pela formação de uma camada de oxi-hidróxido de alumínio, logo, a deposição não ocorre isoladamente com apenas uma espécie de alumínio, mas sim levando em consideração sua interação com demais espécies e o seu potencial de formar dímeros e se expandir para uma estrutura maior. Na Figura 3-25b adicionamos mais um $\text{Al}(\text{OH})_3$ ao sistema e é observada a sua interação com a superfície de forma semelhante ao primeiro, com comprimento de ligação 2,649 Å entre Al – As, enquanto o primeiro alumínio distanciou-se 0,02 Å do arsênio em comparação a sua adsorção singular. Na Figura 3-25c é retirada uma molécula de água de cada um dos hidróxidos de alumínio, com o objetivo de fazê-los ligarem por pontes de oxigênio, resultando em $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$. Durante a otimização da estrutura houve a troca de um hidrogênio de uma água ligada à superfície para o oxigênio em ponte, resultando em $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_3$. As ligações Al – As permanecem e tem comprimento reduzido para 2,513 Å e 2,573 Å respectivamente ao primeiro alumínio e ao segundo adicionados. Posteriormente, as moléculas de água que saíram dos hidróxidos são retiradas do sistema para possibilitar uma avaliação mais adequada da adsorção desta nova espécie de

oxi-hidróxido de alumínio à superfície. Na Figura 3-25d vemos a imagem da estrutura resultante, em que não só as ligações de Al – As ocorrem, mas também O – Fe, agora com comprimentos de ligação 2,433 Å, 2,473 Å e 2,213 Å, respectivamente.

A partir dos resultados descritos anteriormente é plausível dizer que a formação da camada passivadora de oxi-hidróxido de alumínio vem da precipitação do alumínio via decomposição oxidativa do complexo [Al(cat)(OH)] e dimerização de seus hidróxidos. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por metodologias experimentais¹⁰³ e trazem mais informações estruturais e de caráter eletrônico. Entretanto, nos trabalhos usados como base para estudar este mecanismo de passivação^{29,104}, é mostrado que, apesar da ação do complexo [Al(cat)]⁺ ser a mais efetiva e a supressão de DAM ocorrer em decorrência da camada de oxi-hidróxido de alumínio, também está presente em menor intensidade o elemento carbono sobre a superfície do mineral. Em análise de concentrações da solução durante o tratamento da arsenopirita apenas com catecol, a atenuação da DAM segue uma tendência muito parecida com a observada para o tratamento com o complexo, mas em menor escala. Sendo assim, partimos para o estudo da adsorção do catecol e da benzoquinona, que são duas possíveis estruturas resultantes da decomposição do complexo.

Na Figura 3-27 são dispostas as estruturas da adsorção da benzoquinona (a) e do catecol (b). É evidente a interação com a superfície apenas no primeiro sistema, em que os átomos de oxigênio da molécula ligam-se aos átomos de arsênio e ferro. Estas ligações têm comprimentos de 1,967 Å com o arsênio e 1,970 Å com o ferro, enquanto as ligações C – O têm os comprimentos 1,396 Å e 1,327 Å, valores mais próximos do determinado para o catecol isolado. Isto indica a perda do caráter de ligação dupla entre os átomos C – O. No segundo caso a molécula de catecol se afasta da superfície, a distância entre O – As é de 4,973 Å, e parece não interagir com ela e nem com as hidroxilas e moléculas de água ligadas a ela. O comprimento médio de ligação encontrado para C – O é 1,380 Å, praticamente idêntico ao encontrado no catecol isolado.

Figura 3-27: Representações da superfície da arsenopirita sob efeito de agentes oxidantes com adsorção de a) benzoquinona e b) catecol.



À vista de disso, podemos concluir que o ligante não tende a se estabilizar no meio como uma benzoquinona, mas prefere ligar-se a superfície. Provavelmente, a adsorção ou saída como catecol será definida pelo pH e pela presença de mais ou menos agentes lixiviantes. Contudo, este é um tópico a ser estudado em outra situação.

Capítulo 4 - Conclusões e Perspectivas

A drenagem ácida de minas (DAM) é um problema ambiental presente em grande parte das barragens de rejeitos que contêm sulfetos minerais. Na DAM ocorre a acidificação da água e a dissolução de substâncias derivadas da oxidação desses sulfetos. Como a oxidação da arsenopirita necessita de oxigênio dissolvido em água e de microorganismos que aceleram o processo, formas de mitigar a DAM pela exclusão de algum desses reagentes foram criadas e estão em constante desenvolvimento. Para a evolução dessas técnicas ainda se vê necessário responder questões quanto ao mecanismo de ação delas e, ao nível molecular, sobre a natureza das interações entre espécies reagentes e o mineral. Neste trabalho foi estudado, sob uma abordagem teórica, o processo de passivação de micro encapsulamento transportador, que se baseia na adsorção de espécies de alumínio na superfície da arsenopirita por meio da decomposição oxidativa do complexo $[Al(\text{catecolato})]^+$, de forma a evitar o seu contato da superfície com agentes oxidantes.

Num primeiro momento, para possibilitar o estudo do mecanismo pelo qual ocorre a passivação da arsenopirita, foi necessário descrever estrutural e eletronicamente este mineral. Utilizando do método DFT/ondas planas e funcionais de troca e correlação PW91 sob condições periódicas de contorno, foram determinados os comprimentos de ligação e dados cristalográficos da célula unitária da arsenopirita, que estão de acordo com dados experimentais e teóricos de referência. Também foram determinadas a estrutura de bandas, que descreve a arsenopirita como um semicondutor com *bandgap* indireto de 0,73 eV, e a densidade de estados (DOS), que apresenta a possibilidade dos átomos de ferro, arsênio e enxofre serem tanto oxidados quanto reduzidos. Os átomos de ferro são os que trazem maior contribuição tanto nas bandas de valência quanto de condução, em comparação aos outros dois elementos, sendo um indício da maior possibilidade de participação do ferro em reações envolvendo o mineral.

Com a estrutura de célula unitária definida, foi construída a supercélula $2 \times 2 \times 1$, com crescimento de duas células nos eixos cristalográficos a e b , enquanto acrescentou-se vácuo de 15 Å no eixo c . Com a mesma metodologia utilizada para a célula unitária, mas alterando a malha de pontos \mathbf{k} e energia de corte para se adequar ao tamanho do sistema, foram encontrados dados estruturais e eletrônicos da superfície (001) da arsenopirita, os quais estão de acordo com resultados teóricos prévios e com a célula

unitária de partida. O tamanho do sistema utilizado para superfície, com 48 átomos, foi escolhido por limitações operacionais. O sistema proposto inicialmente era de supercélula $2 \times 2 \times 2$, com 96 átomos, mas a realização de um estudo completo e sistemático com teste de tamanho de sistema seria impeditivo, em tempo razoável, de ser realizado em nosso grupo de pesquisa. Uma alternativa para este problema foi a submissão de um projeto de alocação no supercomputador Santos Dumont. Entretanto, no tempo de decorrência deste trabalho, não foram obtidas respostas da instituição, sendo que o projeto está sob análise há cerca de 18 meses no sistema de gerenciamento do Santos Dumont.

Na superfície otimizada, foram acrescentadas moléculas de água e de oxigênio para simular a oxidação. Foram descritos dois sistemas, com a adsorção de $O_2 + 2H_2O$ e de $O_2 + 4H_2O$, sendo a molécula de oxigênio com os átomos dissociados. Nos resultados de caracterização eletrônica dos dois sistemas, a DOS apresenta comportamento diferente do que tinha antes, em que a região de *bandgap* da célula unitária passa a ter estados de energia ocupados. O mais interessante deste resultado é o fato desta região não ser ocupada por estados oriundos dos átomos de oxigênio, mas sim por novos estados que surgem dos átomos da arsenopirita. Portanto, há mudança na estrutura eletrônica do sistema. E esta mudança é também observada por análise de ELF, que, comparando a análise feita sobre a superfície inicial e a com adsorção de oxigênio, a última apresenta uma maior deslocalização dos elétrons. Sendo menos nítido o contraste das interações de caráter eletrostático, que envolvem os átomos de ferro, das interações com caráter covalente, entre arsênio e enxofre. Pela integração dos valores de DOS projetada sobre os átomos foi possível determinar a diferença no número de elétrons de valência dos átomos na superfície sem alterações e na superfície com adição de espécies de oxigênio. Destes resultados são retiradas informações sobre como a arsenopirita se encontra em ambiente oxidante e, também, como ela se apresenta para uma reação com os agentes passivantes que serão adicionados. De forma geral, a tendência observada foi de oxidação do arsênio e de redução do ferro.

O complexo $[Al(cat)OH]$, assim como a molécula de catecol e de *o*-benzoquinona, foram otimizados tanto com metodologias DFT com ondas planas, quanto com bases localizadas, ambos utilizando funcionais de troca e correlação PW91. Os dados estruturais foram muito similares, indicando que as demais análises a serem feitas partindo das duas metodologias seriam compatíveis e poderiam ser levadas em conta na discussão sobre a adsorção do complexo na superfície. Foram também obtidos resultados

de população eletrônica, gerando orbitais moleculares dessas estruturas, que se mostraram relevantes para a interpretação de regiões de densidade de carga nos resultados de adsorção do complexo sobre a superfície.

Com esses três sistemas de superfície otimizados e o complexo, partimos para o estudo da adsorção. Primeiro, houve tentativas de adsorção do complexo na superfície inicial, porém, mesmo tentando a aproximação do complexo em posições distintas e sobre sítios distintos, não foram observados indícios suficientes da saída do ligante catecolato – que é uma das etapas propostas para a deposição de alumínio. A primeira ideia para sanar este problema foi a inserção de moléculas de água na esfera de coordenação do alumínio, entretanto, isto acabou dificultando a aproximação do complexo à superfície por efeitos estéreos.

Deste ponto foi dado prosseguimento à adsorção sobre as superfícies oxidadas, nas quais houve a ligação com alumínio pelos átomos de oxigênio. Foi estudada a energia livre de Gibbs para a ligação do complexo $[Al(cat)(OH)]$ com uma hidroxila em solução, e os resultados indicam um processo favorável e espontâneo. A superfície com $O_2 + 4H_2O$ foi a que apresentou os melhores resultados para a adsorção do complexo e a subsequente saída do ligante. Este caso foi o único que envolve uma hidroxila ligada a um átomo de ferro, e este sistema apresentou energia de adsorção aproximadamente 30 kcal mol^{-1} mais favorável que os outros. Portanto, há a confirmação de que o átomo de ferro seria mais reativo e que a adsorção do complexo se dá pela ligação do alumínio a uma hidroxila presente na superfície.

Na estrutura mais favorável de adsorção do complexo foram evidenciados alguns indícios da saída do ligante catecolato e, portanto, da ocorrência da decomposição oxidativa do complexo. Estes indícios são: o aumento no número de elétrons sobre os átomos da superfície – obtido pela integração da DOS projetada sobre os átomos – e a diferença de densidade de cargas mostrando a saída de elétrons das ligações entre catecolato e alumínio, assim como o aumento no comprimento destas ligações. Entretanto, a real saída do ligante não foi descrita e este foi um problema encontrado para o detalhamento do mecanismo. Numa tentativa de mostrar esse processo, o ligante foi posicionado distante no alumínio, mas ao ser otimizado ele tende a se aproximar novamente, mesmo que não formando as duas ligações da coordenação bidentada.

Na literatura, a saída do ligante ocorre em uma etapa, portanto, admitiu-se que os resultados de diferença de densidade de cargas e de transporte de elétrons, pela mudança

no número deles na superfície, são indicadores suficientes para constatar a ocorrência do processo. Assim, foi dada continuidade ao estudo otimizando o sistema sem o ligante catecolato. Disso resultou na formação do tri-hidróxido de alumínio adsorvido a um arsênio. E a partir dele foi investigada a formação de dímeros e a possibilidade de expansão para uma estrutura maior. Uma vez que a passivação da superfície ocorre pela formação de uma camada de oxi-hidróxido de alumínio, logo, a deposição não ocorre isoladamente com apenas uma espécie de alumínio, mas sim levando em consideração sua interação com demais espécies. A aproximação de um segundo tri-hidróxido de alumínio levou a uma estrutura final de $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_3$.

À vista de todos os resultados alcançados neste trabalho vê-se um avanço para explicar o mecanismo de passivação da arsenopirita pelo método de micro encapsulamento transportador. Inclusive com a obtenção de resultados inéditos de descrição estrutural e eletrônica das etapas principais deste mecanismo, sendo possível visualizar ao nível molecular como ocorrem as ligações e a natureza dessas interações. Informações quanto a diferença do número de elétrons sobre os átomos e de diferença de densidade de cargas se mostraram centrais para descrever as etapas do processo.

Perspectivas

Apesar desta dissertação trazer resultados importantes para a compreensão do método de micro encapsulamento transportador sobre a arsenopirita, estes resultados são centrais ao problema, restando ainda questões no entorno a serem avaliadas. Por exemplo, como a existência de outros agentes lixiviantes, como os íons Fe^{3+} , pode influenciar na atuação do complexo? Também, como ocorre a interação do catecol com a superfície, uma vez que já é descrito que esta molécula isolada participa da passivação do mineral.

Além destas questões que ainda não foram respondidas, existe também a possibilidade de estudar este mesmo processo com a utilização de outros centros metálicos. Trabalhos experimentais já foram desenvolvidos com o foco em íons como Ti^{4+} , Fe^{3+} e Si^{4+} , entretanto, são escassos em informações a nível molecular, que podem ser desenvolvidos dentro da química teórica.

Capítulo 5 - Referências bibliográficas

- (1) IBRAM, I. B. de M. *Mineração Em Números 2020*; 2020.
- (2) IBRAM, I. B. de M. *Economia Mineral Brasileira 2020 (Ano Base 2019)*; 2020.
- (3) ANM-Agência Nacional de Mineração. CFEM - Compensação Financeira pela Extração de Recursos Minerais https://sistemas.anm.gov.br/arrecadacao/extra/Relatorios/arrecadacao_cfem_substancia.aspx (accessed Apr 20, 2021).
- (4) Nesbitt, H. W.; Muir, I. J.; Pratt, A. R. Oxidation of Arsenopyrite by Air and Air-Saturated, Distilled Water, and Implications for Mechanism of Oxidation. **1995**, *59* (9), 1773–1786.
- (5) Vaughan, D. J. Sulfide Mineralogy and Geochemistry: Introduction and Overview. *Rev. Mineral. Geochemistry* **2006**, *61*, 1–5. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.1>.
- (6) Park, I.; Tabelin, C. B.; Jeon, S.; Li, X.; Seno, K.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. A Review of Recent Strategies for Acid Mine Drainage Prevention and Mine Tailings Recycling. *Chemosphere* **2019**, *219*, 588–606. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.053>.
- (7) Robson, T. C.; Braungardt, C. B.; Keith-roach, M. J.; Rieuwerts, J. S.; Worsfold, P. J. Impact of Arsenopyrite Contamination on Agricultural Soils and Crops. *J. Geochemical Explor.* **2013**, *125*, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.11.013>.
- (8) Cheng, H.; Hu, Y.; Luo, J.; Xu, B.; Zhao, J. Geochemical Processes Controlling Fate and Transport of Arsenic in Acid Mine Drainage (AMD) and Natural Systems. **2009**, *165*, 13–26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.070>.
- (9) Akcil, A.; Koldas, S. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies. *J. Clean. Prod.* **2006**, *14* (12-13 SPEC. ISS.), 1139–1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>.
- (10) Evangelou, V. E. *Pyrite Oxidation and Its Control*; CRC Press: Boca Raton, FL,

1995.

- (11) Mina abandonada no Sul de SC representa ameaça ambiental <http://g1.globo.com/sc/santa-catarina/noticia/2016/07/mina-abandonada-no-sul-de-sc-representa-ameaca-ambiental-diz-mpf.html> (accessed Apr 20, 2021).
- (12) Soni, A.; Mishra, B.; Singh, S. Pit Lakes as an End Use of Mining: A Review. *J. Min. Environ.* **2014**, *5* (2), 99–111. <https://doi.org/10.22044/jme.2014.326>.
- (13) IBAMA. Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente e Dos Recursos Naturais Renováveis. . *Laudo técnico Prelim. Impactos Ambient. decorrentes do Desastr.* **2015**, 1–38.
- (14) Carmo, F. F. do; Kamino, L. H. Y.; Junior, R. T.; Campos, I. C. de; Carmo, F. F. do; Silvino, G.; Castro, K. J. da S. X. de; Mauro, M. L.; Rodrigues, N. U. A.; Miranda, M. P. de S.; Pinto, C. E. F. Fundão Tailings Dam Failures: The Environment Tragedy of the Largest Technological Disaster of Brazilian Mining in Global Context. *Perspect. Ecol. Conserv.* **2017**, *15* (3), 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.pecon.2017.06.002>.
- (15) Porsani, J. L.; de Jesus, F. A. N.; Stangari, M. C. GPR Survey on an Iron Mining Area after the Collapse of the Tailings Dam I at the Córrego Do Feijão Mine in Brumadinho-MG, Brazil. *Remote Sens.* **2019**, *11* (7), 1–13. <https://doi.org/10.3390/RS11070860>.
- (16) Vergilio, C. dos S.; Lacerda, D.; Oliveira, B. C. V. de; Sartori, E.; Campos, G. M.; Pereira, A. L. de S.; Aguiar, D. B. de; Souza, T. da S.; Almeida, M. G. de; Thompson, F.; Rezende, C. E. de. Metal Concentrations and Biological Effects from One of the Largest Mining Disasters in the World (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil). *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62700-w>.
- (17) ANM. Classification of Brazilian Mining Dams - Base Date Feb/2019. *Natl. Min. Agency - Supt. Miner. Prod. Min. Dam Saf. Manag.* **2019**, 1–7.
- (18) IBRAM, I. B. de M. *Relatório de Atividades - Janeiro a Dezembro 2020*; 2020.

- (19) Boundt, P. De. mindat.org <https://www.mindat.org/photo-166843.html> (accessed Apr 20, 2021).
- (20) Corkhill, C. L.; Vaughan, D. J. Applied Geochemistry Arsenopyrite Oxidation – A Review. *Appl. Geochemistry* **2009**, *24* (12), 2342–2361. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.008>.
- (21) Pearce, C. I.; Patrick, R. A. D.; Vaughan, D. J. Electrical and Magnetic Properties of Sulfides. *Rev. Mineral. Geochemistry* **2006**, *61* (April), 127–180. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.3>.
- (22) Morimoto, N.; Clark, L. A. Arsenopyrite Crystal-Chemical Relations. *Am. Mineral.* **1961**, *46*, 1448–1469.
- (23) Bindi, L.; Moëlo, Y.; Léone, P.; Suchaud, M. Stoichiometric Arsenopyrite, Feas, from La Roche-Balue Quarry, Loire-Atlantique, France: Crystal Structure and Mössbauer Study. *Can. Mineral.* **2012**, *50* (2), 471–479. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.2.471>.
- (24) Fuess, H.; Kratz, T.; Tapel-Schadt, J.; Mieke, G. Crystal Structure Refinement and Electron Microscopy of Arsenopyrite. *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* **1987**, *179* (1–4), 335–346. <https://doi.org/10.1524/zkri.1987.179.1-4.335>.
- (25) Lightfoot, T. M. A Study of The Chemical Behaviour of Arsenopyrite. *J. Chem. Inf. Model.* **1894**, 624–633.
- (26) Starke, F. W.; Shock, H. L.; Smith, E. F. The Constitution of Arsenopyrite. **1897**, 948–952.
- (27) Huggins, M. L. The Crystal Structures Og Marcasite (FeS₂), Arsenopyrite (FeAsS) and Loellingite (FeAs₂). **1922**, *19* (4), 369–373.
- (28) Tabelin, C. B.; Igarashi, T. A Review of the Incorporation and Mobilization of Arsenic in Hydrothermally Altered Rocks Excavated During Tunnel Construction. **2014**, *3* (1), 77–94.
- (29) Park, I.; Tabelin, C. B.; Seno, K.; Jeon, S.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. Simultaneous Suppression of Acid Mine Drainage Formation and Arsenic Release by Carrier-

- Microencapsulation Using Aluminum-Catecholate Complexes. *Chemosphere* **2018**, *205*, 414–425. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.088>.
- (30) Taylor, J.; Pape, S.; Murphy, N. A Summary of Passive and Active Treatment Technologies for Acid and Metalliferous Drainage (AMD). In *Proceedings of the 5th Australian Workshop on Acid Drainage*; 2005; pp 1–49.
- (31) Park, I.; Tabelin, C.; Inano, H.; Seno, K.; Higuchi, K.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. Formation of Surface Protective Coatings on Arsenopyrite Using Al-Catecholate Complex and Its Mode of Inhibition of Arsenopyrite Oxidation. **2019**, *06015*, 0–4.
- (32) Moncur, M. C.; Ptacek, C. J.; Lindsay, M. B. J.; Blowes, D. W.; Jambor, J. L. Long-Term Mineralogical and Geochemical Evolution of Sulfide Mine Tailings under a Shallow Water Cover. *Appl. Geochemistry* **2015**, *57*, 178–193. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.012>.
- (33) Bussière, B.; Benzaazoua, M.; Aubertin, M.; Mbonimpa, M. A Laboratory Study of Covers Made of Low-Sulphide Tailings to Prevent Acid Mine Drainage. *Environ. Geol.* **2004**, *45* (5), 609–622. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0919-6>.
- (34) Demers, I.; Bussière, B.; Benzaazoua, M.; Mbonimpa, M.; Blier, A. Column Test Investigation on the Performance of Monolayer Covers Made of Desulphurized Tailings to Prevent Acid Mine Drainage. *Miner. Eng.* **2008**, *21* (4), 317–329. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.11.006>.
- (35) Demers, I.; Mbonimpa, M.; Benzaazoua, M.; Bouda, M.; Awoh, S.; Lortie, S.; Gagnon, M. Use of Acid Mine Drainage Treatment Sludge by Combination with a Natural Soil as an Oxygen Barrier Cover for Mine Waste Reclamation: Laboratory Column Tests and Intermediate Scale Field Tests. *Miner. Eng.* **2017**, *107*, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.11.017>.
- (36) Peppas, A.; Komnitsas, K.; Halikia, I. Use of Organic Covers for Acid Mine Drainage Control. *Miner. Eng.* **2000**, *13* (5), 563–574. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00036-4).

- (37) Bellaloui, A.; Chtaini, A.; Ballivy, G.; Narasiah, S. Laboratory Investigation of the Control of Acid Mine Drainage Using Alkaline Paper Mill Waste. *Water, Air, Soil Pollut.* **1999**, *111* (1–4), 57–73. <https://doi.org/10.1023/A:1005017912012>.
- (38) Kleinman, R.; Park, B. Method of Control of Acid Drainage from Exposed Pyritic Materials. U. S. Patent No 4,314,966, 1982.
- (39) Parisi, D.; Horneman, J.; Rastogi, V. Use of Bactericides to Control Acid Mine Drainage From Surface Operations. In *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference*; 1994; pp 319–325. <https://doi.org/10.21000/JASMR94020309>.
- (40) Zhang, M.; Wang, H. Utilization of Bactericide Technology for Pollution Control of Acidic Coal Mine Waste. **2017**, *129* (Iceesd), 667–670. <https://doi.org/10.2991/iceesd-17.2017.120>.
- (41) Evangelou, V. E. Oxidation Proof Silicate Surface Coating on Iron Sulfides. U.S. Patent No. 5,494,703, 1996.
- (42) Fan, R.; Short, M. D.; Zeng, S. J.; Qian, G.; Li, J.; Schumann, R. C.; Kawashima, N.; Smart, R. S. C.; Gerson, A. R. The Formation of Silicate-Stabilized Passivating Layers on Pyrite for Reduced Acid Rock Drainage. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (19), 11317–11325. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03232>.
- (43) Huminicki, D. M. C.; Rimstidt, J. D. Iron Oxyhydroxide Coating of Pyrite for Acid Mine Drainage Control. *Appl. Geochemistry* **2009**, *24* (9), 1626–1634. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.032>.
- (44) Ji, M. K.; Gee, E. Do; Yun, H. S.; Lee, W. R.; Park, Y. T.; Khan, M. A.; Jeon, B. H.; Choi, J. Inhibition of Sulfide Mineral Oxidation by Surface Coating Agents: Batch and Field Studies. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *229–230*, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.003>.
- (45) Jha, R. K. T.; Satur, J.; Hiroyoshi, N.; Ito, M.; Tsunekawa, M. Carrier-Microencapsulation Using Si-Catechol Complex for Suppressing Pyrite Floatability. *Miner. Eng.* **2008**, *21* (12–14), 889–893. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.02.011>.

- (46) Jha, R. K. T.; Satur, J.; Hiroyoshi, N.; Ito, M.; Tsunekawa, M. Suppression of Floatability of Pyrite in Coal Processing by Carrier Microencapsulation. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92* (5), 1032–1036. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.028>.
- (47) Jha, R. K. T.; Satur, J.; Hiroyoshi, N.; Ito, M.; Tsunekawa, M. Suppression of Pyrite Oxidation by Carrier Microencapsulation Using Silicon and Catechol. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2012**, *33* (2), 89–98. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.562946>.
- (48) Li, X.; Hiroyoshi, N.; Baltazar, C.; Naruwa, K. Suppressive Effects of Ferric-Catecholate Complexes on Pyrite Oxidation. *Chemosphere* **2019**, *214*, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.086>.
- (49) Park, I.; Tabelin, C. B.; Magaribuchi, K.; Seno, K.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. Suppression of the Release of Arsenic from Arsenopyrite by Carrier-Microencapsulation Using Ti-Catechol Complex. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 322–332. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.025>.
- (50) Satur, J.; Hiroyoshi, N.; Tsunekawa, M.; Ito, M.; Okamoto, H. Carrier-Microencapsulation for Preventing Pyrite Oxidation. **2007**, *83*, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.06.003>.
- (51) Yuniati, M. D.; Hirajima, T.; Miki, H.; Sasaki, K. Silicate Covering Layer on Pyrite Surface in the Presence of Siliconcatechol Complex for Acid Mine Drainage Prevention. *Mater. Trans.* **2015**, *56* (10), 1733–1741. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2015821>.
- (52) Liu, Y.; Ai, K.; Lu, L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (9), 5057–5115. <https://doi.org/10.1021/cr400407a>.
- (53) Lee, D.; Baltazar, V. U.; Smart, T. J.; Ping, Y.; Choi, K. S. Electrochemical Oxidation of Metal-Catechol Complexes as a New Synthesis Route to the High-Quality Ternary Photoelectrodes: A Case Study of Fe₂TiO₅Photoanodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (26), 29275–29284.

<https://doi.org/10.1021/acsami.0c05359>.

- (54) Cortés, M. T.; Vargas, C.; Blanco, D. A.; Quinchanequa, I. D.; Cortés, C.; Jaramillo, A. M. Bioinspired Polydopamine Synthesis and Its Electrochemical Characterization. *J. Chem. Educ.* **2019**, *96* (6), 1250–1255. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00432>.
- (55) Park, E.; Ryu, J. H.; Lee, D.; Lee, H. Freeze–Thawing-Induced Macroporous Catechol Hydrogels with Shape Recovery and Sponge-like Properties. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2021**. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c01767>.
- (56) Desai, M. S.; Chen, M.; Hong, F. H. J.; Lee, J. H.; Wu, Y.; Lee, S. W. Catechol-Functionalized Elastin-like Polypeptides as Tissue Adhesives. *Biomacromolecules* **2020**, *21* (7), 2938–2948. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00740>.
- (57) Pinnataip, R.; Lee, B. P. Oxidation Chemistry of Catechol Utilized in Designing Stimuli-Responsive Adhesives and Antipathogenic Biomaterials. *ACS Omega* **2021**, *6* (8), 5113–5118. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00006>.
- (58) Wei, X.; Viadero, R. C.; Buzby, K. M. Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. *Environ. Eng. Sci.* **2005**, *22* (6), 745–755. <https://doi.org/10.1089/ees.2005.22.745>.
- (59) Silva, J. C. M.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Electronic and Structural Properties of Bulk Arsenopyrite and Its Cleavage Surfaces-a DFT Study. *RSC Adv.* **2015**, *5* (3), 2013–2023. <https://doi.org/10.1039/c4ra13807d>.
- (60) Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* **1926**, *28* (6), 1049–1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- (61) Morgon, N. H.; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007.
- (62) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed.; Wiley-VCH, 2001. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010302\)40:5<963::aid-anie963>3.0.co;2-k](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010302)40:5<963::aid-anie963>3.0.co;2-k).
- (63) PAULI, W. On the Connexion between the Completion of Electron Groups in an

- Atom with the Complex Structure of Spectra. *Zeitschrift für Phys.* **1925**, 184–203. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-012102-4.50019-x>.
- (64) Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.* **1929**, 34 (10), 1293–1322. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- (65) Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*; Editora Livraria da Física: São Paulo, 2004.
- (66) Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23 (2), 69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
- (67) Drude, P. Zur Elektronentheorie Der Metalle. *Ann. Phys.* **1900**.
- (68) Joas, C. Campos Que Interagem: Física Quântica e a Transferência de Conceitos Entre Física de Partículas, Nuclear e Do Estado Sólido. In *Teoria quântica: estudos históricos e implicações culturais*; 2011; pp 109–151. <https://doi.org/10.7476/9788578791261.0007>.
- (69) Sommerfeld, A. Zur Elektronentheorie Der Metalle. *Naturwissenschaften* **1927**, 15 (41), 825–832.
- (70) Fermi, E. Zur Quantelung Des Idealen Einatomigen Gases. *Zeitschrift für Phys.* **1926**, 36 (11–12), 902–912. <https://doi.org/10.1007/BF01400221>.
- (71) Dirac, P. A. M. On the Theory of Quantum Mechanics. **1926**, 112 (762), 661–677.
- (72) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, 23 (5), 542–548.
- (73) Fermi, E. Sul Meccanismo Dell' Emissione Nella Meccanica Ondulatoria. *Atti Accad. Naz. Lincei* **1927**, 6, 795–800.
- (74) Dirac, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26 (3), 376–385. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- (75) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional

- Theory. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1793–1873. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>.
- (76) Morgon, N. H.; Custódio, R. Teoria Do Funcional de Densidade. *Quim. Nova* **1995**, *18* (1), 44–56.
- (77) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. **1964**, *155* (1962).
- (78) Duarte, H. A. Chemical Reactivity Indexes from Density Functional Theory: Formalism and Perspectives. *Quim. Nova* **2001**, *24* (4), 501–508. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422001000400011>.
- (79) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **1965**, 385 (1951).
- (80) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24* (1), 89–110.
- (81) Fock, V. Näherungsmethode Zur Lösung Des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Phys.* **1930**, *61* (1–2), 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- (82) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45* (23), 244–249.
- (83) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (84) Yu, H. S.; Li, S. L.; Truhlar, D. G. Perspective: Kohn-Sham Density Functional Theory Descending a Staircase. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145* (13). <https://doi.org/10.1063/1.4963168>.
- (85) Gordon, S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. Self-Consistent Molecular-Orbital Method. 22. Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements. **1982**, 2769 (1970), 2797–2803.
- (86) Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*; 2003.

<https://doi.org/10.1017/cbo9780511755545>.

- (87) Bloch, F. Bemerkung Zur Elektronentheorie Des Ferromagnetismus Und Der Elektrischen Leitfähigkeit. *Zeitschrift für Phys.* **1929**, *57* (7–8), 545–555. <https://doi.org/10.1007/BF01340281>.
- (88) Hamann, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43* (20), 1494–1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- (89) Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B* **1990**, *41* (11).
- (90) Wagner, E. P. Investigating Bandgap Energies, Materials, and Design of Light-Emitting Diodes. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93* (7), 1289–1298. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00165>.
- (91) Desouza, R. T.; Iyengar, S. S. Using Quantum Mechanics to Facilitate the Introduction of a Broad Range of Chemical Concepts to First-Year Undergraduate Students. *J. Chem. Educ.* **2013**, *90* (6), 717–725. <https://doi.org/10.1021/ed400015y>.
- (92) Setyawan, W.; Curtarolo, S. High-Throughput Electronic Band Structure Calculations: Challenges and Tools. *Comput. Mater. Sci.* **2010**, *49* (2), 299–312. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>.
- (93) Pisanty, A. The Electronic Structure of Graphite: A Chemist’s Introduction to Band Theory. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63* (10), 804–808. <https://doi.org/10.1021/ed068p804>.
- (94) Bilbao Crystallographic Server <https://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-kv-list?gnum=14&fig=f2omp&what=data> (accessed Apr 25, 2021).
- (95) Hase, W. L. Classical Number and Density of States. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (5), 379–381. <https://doi.org/10.1021/ed060p379>.
- (96) Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; von Schnering, H. G.

Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements: The Diamond Structure. **1992**, *31* (2), 187–188.

- (97) Silva, J. C. M.; Dos Santos, E. C.; Heine, T.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Oxidation Mechanism of Arsenopyrite in the Presence of Water. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (48), 26887–26894. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09706>.
- (98) Silva, J. C. M.; dos Santos, E. C.; de Oliveira, A.; Heine, T.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Adsorption of Water, Sulfates and Chloride on Arsenopyrite Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *434*, 389–399. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.161>.
- (99) Silva, J. C. M. Propriedades Químicas Da Arsenopirita, Adsorção de Agentes Lixivantes e Seu Mecanismo de Oxidação a Partir de Cálculos DFT, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- (100) Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Corso, A. D.; Gironcoli, S. De; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. **2009**. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- (101) Kirik, S. D.; Sazonov, A. M.; Sergey A., S.; Bayukov, O. A. Investigation of Disorder in Natural Arsenopyrite by X-Ray Powder Crystal Structure Analysis and Nuclear Gamma Resonance. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol.* **2017**, *10* (5), 578–592. <https://doi.org/10.17516/1999-494x-2017-10-5-578-592>.
- (102) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Física Do Estado Sólido*; Cengage Learning, 2011.
- (103) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley & Sons, 2005.
- (104) Park, I.; Tabelin, C. B.; Seno, K.; Jeon, S.; Inano, H.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. Carrier-Microencapsulation of Arsenopyrite Using Al-Catecholate Complex: Nature of Oxidation Products, Effects on Anodic and Cathodic Reactions, and Coating Stability under Simulated Weathering Conditions. *Heliyon* **2020**, *6* (1),

e03189. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03189>.

- (105) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77* (7), 3654–3665. <https://doi.org/10.1063/1.444267>.
- (106) Fraxedas, J.; García-Gil, S.; Monturet, S.; Lorente, N.; Fernández-Torrente, I.; Franke, K. J.; Pascual, J. I.; Vollmer, A.; Blum, R. P.; Koch, N.; Ordejón, P. Modulation of Surface Charge Transfer through Competing Long-Range Repulsive versus Short-Range Attractive Interactions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (38), 18640–18648. <https://doi.org/10.1021/jp2050838>.
- (107) Chen, S.; Medhekar, N. V.; Garitaonandia, J.; Suzuki, K. Surface Charge Transfer Induced Ferromagnetism in Nanostructured ZnO/Al. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (15), 8541–8547. <https://doi.org/10.1021/jp211523f>.
- (108) Abreu, H. A. De; Almeida, W. B. De; Duarte, H. A. P K a Calculation of Poliprotic Acid : Histamine. **2004**, *383*, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.001>.