

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Selma Fabiana Bazan

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DE ETAPAS DA OXIDAÇÃO DA
CALCOPIRITA E DO EFEITO *SPILLOVER* EM SUPERFÍCIE DE TiO₂ DOPADA
COM Ru**

Belo Horizonte
2023

UFMG/ICEx/DQ. 1547

T. 705

SELMA FABIANA BAZAN

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DE ETAPAS DA OXIDAÇÃO DA
CALCOPIRITA E DO EFEITO *SPILLOVER* EM SUPERFÍCIE DE TiO₂ DOPADA
COM Ru**

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

Orientador: Prof. Guilherme Ferreira de Lima
Coorientador: Prof. Hélio Anderson Duarte

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

B362m Bazan, Selma Fabiana.
2023 Modelagem computacional de etapas da oxidação da calcopirita e do efeito
T spillover em superfície de TiO₂ dopada com Ru [manuscrito] / Selma Fabiana Bazan.
2023.
125 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Guilherme Ferreira de Lima.
Coorientador: Hélio Anderson Duarte.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de
Química.
Bibliografia: f. 111-119.
Apêndices: f. 120-125.

1. Físico-química – Teses. 2. Modelagem computacional – Teses. 3. Funcionais de
densidade – Teses. 4. Oxidação – Teses. 5. Adsorção – Teses. 6. Lixiviação – Teses. 7.
Calcopirita – Teses. 8. Dióxido de titânio – Teses. I. Lima, Guilherme Ferreira de,
Orientador. II. Duarte, Hélio Anderson, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

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

"Modelagem Computacional de Etapas da Oxidação da Calcopirita e do Efeito Spillover em Superfície de TiO₂ Dopada com Ru"

Selma Fabiana Bazan

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Guilherme Ferreira de Lima - Orientador
UFMG

Prof. Hélio Anderson Duarte - Coorientador
UFMG

Prof. Josefredo Rodriguez Pliego Junior
UFSJ

Profa. Juliana Fedoce Lopes
UNIFEI

Prof. Leonardo Humberto Rezende dos Santos
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo
UFMG

Belo Horizonte, 23 de junho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 26/06/2023, às 09:38, 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 **Helio Anderson Duarte, Professor do Magistério Superior**, em 26/06/2023, às 09:44, 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 **Leonardo Humberto Rezende dos Santos, Professor do Magistério Superior**, em 26/06/2023, às 12:03, 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 **Josefredo Rodriguez Pliego Junior, Usuário Externo**, em 26/06/2023, às 15:23, 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 **Juliana Fedoce Lopes, Usuária Externa**, em 26/06/2023, às 15:23, 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 **Maria Helena de Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 26/06/2023, às 20:18, 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 **2390650** e o código CRC **F6752EC9**.

Aos meus pais, Edna e Fábio, e ao meu irmão, Wisley.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edna e Fábio, agradeço por acreditarem no poder da educação e por terem proporcionado as melhores experiências em minha vida. Em seu lar, encontrei conforto, acolhimento e força para enfrentar todos os desafios. Obrigada por sempre acreditarem em mim e por me incentivarem a perseguir meus sonhos incansavelmente.

Ao meu irmão, Wisley, agradeço por ser meu companheiro de vida, por se importar comigo e por oferecer conselhos valiosos. Nossos momentos juntos, seja jogando, conversando ou tomando café, são verdadeiros tesouros que guardo com carinho em meu coração.

Aos demais entes da minha família, Márcia, Juarez, Inácia, Roque, Paula, Heric, Rafael, Sueli, Micheli e William expresso minha sincera gratidão por terem proporcionado um ambiente saudável e repleto de amor ao longo dos meus anos de doutorado. Vocês criaram um espaço onde pude caminhar com segurança, cercado pelo afeto e apoio incondicionais.

Ao meu orientador, Guilherme, agradeço por ter me orientado da forma mais leve possível, com muita presença, respeito, profissionalismo e acolhimento. Por ter sido sempre compreensivo diante das minhas dificuldades, e me incentivado a ser melhor. Você foi uma das pessoas mais inspiradoras e admiráveis que tive o prazer de conhecer e cultivar laços.

Ao meu coorientador, Hélio, sempre com seus comentários preciosos e relevantes, agradeço por me fazer valorizar o amor pela química e por me lembrar sempre que é preciso encontrar felicidade no que fazemos e enxergar a beleza da ciência.

Aos membros da banca examinadora, professoras(es) Josefredo, Juliana, Leonardo e Maria Helena e aos suplentes, professores Gabriel e Júlio, por aceitarem contribuir com a minha formação, por seus comentários ricos e formativos e por contribuírem para que esta tese estivesse em sua melhor forma. Um agradecimento especial à professora Juliana por ter me dado a primeira oportunidade de conhecer a química computacional, por acreditar todos os dias no meu trabalho, por me incentivar a alçar novos voos e abrir as portas para que eu voltasse.

À professora Dayse, por ter sido tão acolhedora todas as vezes que precisei ser ouvida e ter me proporcionado experiências acadêmicas valiosas. Você é uma inspiração como pesquisadora, professora, profissional e ser humano.

Às meninas da secretaria, Alessandra, Carol, Fabi, Lilian e Natália, que sempre me ajudaram com minhas questões acadêmicas. Um agradecimento especial à Simone pela parceria no colegiado, seu senso de humor contagiante e seu carinho constante tornaram a jornada mais leve e prazerosa.

À Alessandra Maciel por ser uma das pessoas mais especiais que cruzou meu caminho, por ser companheira, conselheira e amiga. Por me ensinar todos os dias o poder de ouvir, de um abraço, de um acolhimento. Você é um dos maiores presentes que a vida trouxe, certamente apenas palavras não são suficientes para expressar tamanha gratidão, o significado de amizade ganha vida ao seu lado, o significado de companheirismo ganha força. E para cada linha dessa tese há um pouquinho de você, obrigada por sonhar junto comigo, por me lembrar o porquê esse caminho foi o certo e porque foi tão melhor com a sua presença.

À minha gatinha, Pantera, por ser por muitas vezes o maior motivo da minha felicidade no dia. Por saber dar e receber amor sem a necessidade de palavras, por me ensinar todos os dias coisas simples como o respeito de um espaço e a importância de uma atenção. Por ter sido minha fiel companhia durante a escrita de toda a tese.

À minha psicóloga, Jéssica, por sempre ter me tratado com muito profissionalismo e ter me conduzido pela jornada do autoconhecimento, que me proporcionou uma pós-graduação mais saudável, que respeitasse meus limites e me colocasse em primeiro lugar. Eu não teria chegado aqui sem fazer terapia.

Às amigas que vieram comigo para Belo Horizonte, Ana Gabriella e Claudinha, e aos amigos que Belo Horizonte me presenteou, Daniele, Glaucimar e Isabela, que foram parte dos motivos que sempre me fizeram persistir diante das dificuldades. Com generosidade, abriram suas casas, ofereceram acolhimento, compartilharam sábios conselhos e me apoiaram em inúmeros momentos.

Aos amigos com quem dividi um teto, Géssica, Iure, Ive, Lígia e Maira, agradeço a vocês que não apenas me ofereceram um lar acolhedor, mas também criaram um espaço onde compartilhamos momentos preciosos de filmes, cafés e conversas.

Aos membros do meu grupo de pesquisa GPQIT, Aline, Beatriz, Catarina, Gustavo, Heitor, Mateus, Mirele, Paulo, Sabrina, Vinícius e Walber, agradeço a excelente companhia de vocês que tornou minha jornada científica mais leve e obrigada pelas discussões enriquecedoras. Agradeço também pela amizade que criamos, pelos conselhos e incentivos, obrigada por me permitirem estar na vida de vocês.

Ao Alexandre e Sara por terem sido amorosos e amigos durante todos esses anos, por sempre me ajudarem tanto. Vocês me inspiram a ser melhor e eu os admiro tanto, para além de profissionais, vocês são incríveis.

Aos amigos e colegas do Departamento de Química, Carla, Caroline, Daphne, Jade, Lucas Raposo, Leandro, Patrícia Robles, Rayane, Rubens, Vivian e tantos outros, agradeço a cada um de vocês por tornarem minha jornada acadêmica mais rica e significativa. Nos momentos de estudo, jogos, discussões e risadas compartilhadas, pude contar com o apoio e a amizade genuína de pessoas maravilhosas. Um agradecimento especial à Ana Simões que foi uma excelente representante discente, sua dedicação e prontidão em me ajudar foram de inestimável valor.

Ao Everson, minha primeira orientação oficial, agradeço por me ensinar todos os dias algo novo, e por me permitir colocar em prática conhecimentos que adquiri ao longo desses anos de doutorado. Agradeço pela confiança no meu trabalho e em mim para conduzi-lo pelo caminho de seu TCC.

Aos amigos que as baterias universitárias, Curtisona e Logaritma, me trouxeram, Luísa Ferreira, Fernanda, Luan e tantos outros, que na batida da percussão criamos uma sintonia única, em que nossas frequências desenharam harmonias que quero carregar para a vida.

Aos colegas e amigos do movimento estudantil, Caio, Cássio, Daisy, Diogo, Helena, Gileade, Julie, Késsia, Lívia, Natália, Priscila, Thais, Vinícius Soares e tantos outros que lutaram comigo em prol do reajuste das bolsas acadêmicas, pelos direitos dos pós-graduandos e por um Brasil mais justo e inclusivo. Obrigada por me ensinarem todos os dias porque a luta vale a pena e como é mais fácil lutar ao lado de camaradas tão fortes.

À UFMG, à reitora Sandra, ao vice-reitor Alessandro, às pró-reitoras Licinia e Isabela, e aos membros dos conselhos com os quais tive a honra de contribuir, meu

agradecimento por liderarem nossa universidade com sabedoria e dedicação. Aos meus professores, porteiros, funcionários dos serviços gerais e das cantinas da UFMG, vocês foram parte fundamental da minha experiência universitária, garantindo um ambiente acolhedor e funcional. Seus sorrisos, prestatividade e dedicação fizeram com que me sentisse em casa ao longo de todos esses anos.

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG, INCT-Acqua, RenovaMin pelo fomento da pesquisa.

*“O caminho só existe, quando você passa.”
(Samuel Rosa e Chico Amaral - Acima do Sol)*

*“O cientista brasileiro é antes de tudo um forte, porque apesar de todas as condições adversas, negacionismo, perseguição política e ideológica, desmonte do parque nacional de ciência e tecnologia e desmonte das universidades, nós produzimos ciência da mais alta qualidade.”
(Vinícius Soares - Presidente da ANPG - Gestão 2022-2024)*

RESUMO

A química computacional possibilita a investigação de sítios reativos, estudos estruturais e eletrônicos, bem como a obtenção de dados termodinâmicos e cinéticos em superfícies. Nesta tese, analisamos dois sistemas distintos, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O primeiro consistiu na oxidação da calcopirita (CuFeS_2), principal forma em que o cobre é encontrado no mundo. A extração de cobre a partir desse mineral pode ser realizada por extração hidrometalúrgica, a qual engloba diversas etapas industriais. Nosso foco foi a etapa de lixiviação, a qual depende da presença de um agente lixiviante que promova a oxidação da calcopirita. Investigamos o íon Fe^{3+} hidratado e O_2 como possíveis agentes lixiviantes. Nossos resultados indicam que ambas as espécies estudadas possuem propriedades oxidantes, sendo a molécula de O_2 um oxidante mais forte. Além disso, os nossos cálculos indicam que a promoção da oxidação da calcopirita pelo íon Fe^{3+} ocorre por meio dos átomos de oxigênio das moléculas de água coordenadas ao íon hidratado, ao invés de ocorrer uma oxidação direta entre o íon Fe^{3+} e a superfície. Também foi constatado que a oxidação da calcopirita ocorre predominantemente por meio dos átomos de enxofre presentes na superfície. As etapas subsequentes, com a formação de H_2O e OH^\bullet , e a transferência de hidrogênio entre essas espécies, com a concomitante oxidação do enxofre da superfície da calcopirita, foram também investigadas. Além disso, por meio de cálculos NEB, foi realizado um estudo cinético que demonstrou que a superfície (001)-S é a mais favorável para a ocorrência da oxidação, enquanto a superfície (112)-S apresenta uma barreira energética de aproximadamente 80 kcal mol^{-1} . No segundo sistema analisado, investigamos o mecanismo de adsorção de H_2 em superfície de TiO_2 dopado com Ru. Esse processo é termodinamicamente e cineticamente favorável. Inicia-se pela adsorção dissociativa de H_2 no sítio de rutênio e, em seguida, o hidrogênio migra para um sítio de oxigênio do TiO_2 e, promove a redução de átomos de titânio diretamente ligados ao átomo de rutênio, por meio de um processo conhecido como efeito *spillover*. Esta tese demonstra a importância de se estabelecer um modelo químico adequado para permitir que reações complexas possam ser adequadamente investigadas por meio de cálculos computacionais.

Palavras-chave: DFT; oxidação da calcopirita; *spillover*.

ABSTRACT

Computational chemistry enables the investigation of reactive sites, structural and electronic studies, as well as the determination of thermodynamic and kinetic data on surfaces. In this thesis, we analyzed two distinct systems using Density Functional Theory (DFT). The first system involved the oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2), the primary form in which copper is found worldwide. Copper extraction from this mineral can be achieved through hydrometallurgical extraction, which encompasses various industrial stages. Our focus was on the leaching stage, which depends on the presence of a leaching agent that promotes the oxidation of chalcopyrite. We investigated the hydrated Fe^{3+} ion and O_2 as possible leaching agents. Our results indicate that both species studied have oxidizing properties, with O_2 being a stronger oxidant. Furthermore, our calculations indicate that the promotion of chalcopyrite oxidation by the Fe^{3+} ion occurs through the oxygen atoms of water molecules coordinated to the hydrated ion, rather than direct oxidation between the Fe^{3+} ion and the surface. It was also found that chalcopyrite oxidation predominantly occurs through the sulfur atoms present on the surface. The subsequent steps involving the formation of H_2O and OH^\bullet , as well as hydrogen transfer between these species, accompanied by the simultaneous oxidation of sulfur on the chalcopyrite surface, were also investigated. Additionally, through NEB calculations, a kinetic study was performed, which demonstrated that the (001)-S surface is the most favorable for oxidation to occur, while the (112)-S surface presents an energy barrier of approximately 80 kcal mol⁻¹. In the second system analyzed, we investigated the adsorption mechanism of H_2 on the surface of Ru-doped TiO_2 . This process is thermodynamically and kinetically favorable. It begins with the dissociative adsorption of H_2 on the ruthenium site, and then hydrogen migrates to an oxygen site on TiO_2 , promoting the reduction of titanium atoms directly bonded to the ruthenium atom through, a process known as the spillover effect. This thesis demonstrates the importance of establishing an appropriate chemical model to enable the proper investigation of complex reactions through computational calculations.

Keywords: DFT; chalcopyrite oxidation; spillover.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução do número de trabalhos envolvendo as palavras-chave: <i>DFT</i> , <i>Surface</i> , <i>Chemistry</i> . Dados retirados da plataforma de dados <i>Web of Science</i> (abril de 2023).	22
Figura 2. Distribuição global dos recursos de cobre identificados. Imagem adaptada do relatório anual do ICSG.....	24
Figura 3. a) Rio Tinto na Espanha; ¹⁷ b) Rio próximo de uma mina de ferro na África do Sul. ¹⁶	25
Figura 4. a) Imagem da calcopirita ²⁰ e b) representação da célula unitária da calcopirita.	26
Figura 5. Etapas do processo de extração de cobre da calcopirita pela rota hidrometalúrgica.....	28
Figura 6. Representação de um modelo da superfície (001) da calcopirita.	30
Figura 7. Modelo da superfície (112) reconstruída terminada em a) átomos de enxofre e b) metais.....	32
Figura 8. Modelo ilustrativo da interação de uma superfície da calcopirita com a) H ₂ O e b) O ₂	33
Figura 9. Representação da reação de hidrogenação do FAL.	35
Figura 10. Representação esquemática do efeito <i>spillover</i>	36
Figura 11. Exemplo ilustrativo de um sistema ferromagnético e antiferromagnético.....	42
Figura 12. Representação qualitativa de um condutor, semicondutor e isolante pela teoria de bandas.....	43
Figura 13. Exemplo da variação de <i>band gap</i> entre duas densidades de estados hipotéticas em função do aumento de um parâmetro de Hubbard (<i>U</i>) hipotético.....	44
Figura 14. Representação esquemática de uma função real $\psi(r)$ com potencial externo de Coulomb $VCoul(r)$, à esquerda; e sua respectiva pseudofunção $\Phi(r)$ com pseudopotencial $VPS(r)$, à direita. Retirada do trabalho de Kaxiras, E. ⁹⁸	47
Figura 15. Curva da variação de energia total em função da energia de corte nas ondas planas por célula unitária.	50
Figura 16. Curva da variação da energia total em função da malha de pontos k por célula unitária.	50
Figura 17. Energia total relativa em função da magnetização total do sistema.	51
Figura 18. Representação esquemática do modelo de <i>slab</i>	54
Figura 19. Curva da energia total relativa em função do tamanho do vácuo na direção cristalográfica <i>c</i>	55
Figura 20. Estruturas otimizadas das superfícies a) (001)-S e b) (112)-S da calcopirita..	57
Figura 21. Complexo [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ inserido na caixa de simulação na superfície (001)-S.....	58
Figura 22. a) Densidade de estados projetada nos orbitais 3d do íon Fe ³⁺ do complexo [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ . b) Distribuição eletrônica dos elétrons do íon Fe ³⁺ – 3d ⁵ , segundo a Teoria do Campo Cristalino.	59
Figura 23. Adsorvatos de interesse a) [Fe(H ₂ O) ₅] ³⁺ e b) [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ com seus respectivos sítios de ligação tracejados.	60

Figura 24. Modelos para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ na superfície da calcopirita a) em cima do átomo de enxofre, b) entre dois átomos de enxofre que não faz ponte e c) entre dois átomos de enxofre de uma ponte de dissulfeto.....	61
Figura 25. Estruturas otimizadas dos modelos a) S-Fe(H ₂ O) ₅ e b) S-S-Fe(H ₂ O) ₅ para a superfície (001)-S.....	62
Figura 26. Densidades de estados projetadas a) nos orbitais <i>d</i> do átomo Fe1 (Fe _{ads}) e b) nos orbitais <i>p</i> do átomo S8 (S _{sup}) do modelo S-Fe(H ₂ O) ₅ para a superfície (001)-S. Os gráficos são praticamente idênticos para o modelo S-S-Fe(H ₂ O) ₅	63
Figura 27. Estrutura convergida do modelo S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅ para a superfície (001)-S. Estrutura inicial de simulação pode ser consultada no Apêndice 1 – Figura Aa.....	64
Figura 28. Estruturas otimizadas dos modelos a) S-Fe(H ₂ O) ₅ , b) S-S-Fe(H ₂ O) ₅ e c) S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅ para a superfície (112)-S.....	66
Figura 29. Densidades de estados projetadas nos orbitais <i>d</i> do átomo Fe1 (Fe _{ads}) adsorvido na superfície (112)-S. a) do modelo S-Fe(H ₂ O) ₅ e b) no modelo S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅ . O gráfico para o modelo S-S-Fe(H ₂ O) ₅ é equivalente ao do S-Fe(H ₂ O) ₅	68
Figura 30. Modelos para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ a) em cima de um átomo de ferro e b) em cima de um átomo de enxofre; da superfície da calcopirita.....	69
Figura 31. Estruturas otimizadas dos modelos a) Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅ e b) S-(OH)Fe(H ₂ O) ₅ para a superfície (001)-S.....	70
Figura 32. Densidade de estados projetada nos orbitais <i>d</i> do átomo a) Fe1 do adsorvato (Fe _{ads}) e b) Fe2 (Fe _{sup}) do modelo Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅ da superfície (001)-S.....	71
Figura 33. Representação ilustrativa do dipolo permanente ocasionado pela falha na neutralização da carga sob a superfície.....	74
Figura 34. Estruturas otimizadas para os modelos neutralizados por íons cloreto..	75
Figura 35. Adsorvato de interesse, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$, com seu respectivo sítio de adsorção tracejado.....	77
Figura 36. Esquema ilustrativo da proposta inicial de adsorção da espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$ na superfície da calcopirita.....	78
Figura 37. Estruturas otimizadas dos modelos a) 1.1, b) 1.2, c) 1.3 e d) 1.4 de adsorção da espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$ na superfície (001)-S da calcopirita.....	80
Figura 38. Densidades de estados projetadas nos orbitais a) <i>p</i> do átomo de enxofre da superfície (S _{sup}) e b) <i>d</i> do átomo de ferro do adsorvato (Fe _{ads}) na superfície (001)-S da calcopirita.....	81
Figura 39. Densidades de estados projetadas nos orbitais <i>d</i> do átomo de ferro (Fe _{sup}) na superfície (001)-S da calcopirita.....	81
Figura 40. Estruturas otimizadas dos modelos a) 1.1, b) 1.2, c) 1.3 e d) 1.4 de adsorção da espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$ na superfície (112)-S da calcopirita.....	83
Figura 41. Densidades de estados projetadas nos orbitais a) <i>p</i> do átomo de oxigênio do adsorvato (O _{ads}) e b) <i>d</i> do átomo de ferro da superfície (Fe _{sup}) na superfície (112)-S da calcopirita.....	83
Figura 42. Esquema ilustrativo da proposta inicial de adsorção da espécie O ₂ na superfície da calcopirita.....	85
Figura 43. Estruturas otimizadas dos modelos a) 2.1/2.5, b) 2.2, c) 2.3, d) 2.4 e e) 2.6 de adsorção da espécie O ₂ na superfície (001)-S da calcopirita.....	87

Figura 44. Densidades de estados projetadas nos orbitais a) p do átomo de enxofre da superfície (S_{sup}), b) p do átomo de oxigênio do adsorvato (O_{ads}) e c) d do átomo de ferro da superfície (Fe_{sup}) na superfície (001)-S da calcopirita. Os átomos de oxigênio têm comportamento eletrônico equivalente.	88
Figura 45. Estruturas otimizadas dos modelos a) 2.1, b) 2.2, c) 2.3, d) 2.4, e) 2.5 e f) 2.6 de adsorção da espécie O_2 na superfície (112)-S da calcopirita.	90
Figura 46. Densidades de estados projetadas nos orbitais a) p do átomo de enxofre da superfície (S_{sup}), b) p do átomo de oxigênio do adsorvato (O_{ads}) e c) d do átomo de ferro da superfície (Fe_{sup}) na superfície (112)-S da calcopirita. Os átomos de oxigênio têm comportamento eletrônico equivalente.	91
Figura 47. Representação esquemática do estudo realizado por dos Santos <i>et al.</i> ⁶⁰ da migração de hidrogênio na superfície (100) da pirita e sua respectiva energia eletrônica (ΔE) e energia de ativação (E_a).	94
Figura 48. Estruturas otimizadas do processo de transferência de H^\bullet entre as espécies OH^\bullet e H_2O na superfície (001)-S da calcopirita com sua respectiva energia eletrônica de transferência e comprimento das ligações (linha contínua) e interações intermoleculares (linha tracejada).	95
Figura 49. Estruturas otimizadas do processo de transferência de H^\bullet entre as espécies OH^\bullet e H_2O na superfície (112)-S da calcopirita envolvendo o átomo de a) S ligado a Fe e b) S ligado a Cu, com sua respectiva energia eletrônica de transferência (ΔE), comprimentos das ligações (linha contínua) e interações intermoleculares (linha tracejada).	96
Figura 50. Densidades de estados projetadas nos orbitais a) p do átomo de enxofre e b) d do átomo de ferro da superfície da calcopirita.	97
Figura 51. Curva da variação de energia total em função da energia de corte nas ondas planas por célula unitária do TiO_2	101
Figura 52. Curva da variação da energia total em função da malha de pontos k por célula unitária de TiO_2	101
Figura 53. Curva da variação da energia total em função do tamanho do vácuo no modelo de <i>slab</i> para a superfície (001) do TiO_2	102
Figura 54. Estruturas otimizadas do processo de dopagem da superfície de TiO_2 com Ru e sua respectiva energia eletrônica de adsorção e comprimento das ligações formadas.	104
Figura 55. Estruturas otimizadas do processo de adsorção da molécula de H_2 na superfície de TiO_2 com Ru e sua respectiva energia eletrônica de adsorção.	105
Figura 56. Densidades de estados projetadas nos orbitais d do átomo Ti2 do modelo 1. Gráficos semelhantes a este é observado para o átomo Ti1 do modelo 1 e Ti1 e T2 dos modelos 2 e 3.	107
Figura A. Estrutura inicial de simulação dos modelos a) S-S-ponte- $Fe(H_2)_5$ e b) S-(OH) $Fe(H_2O)_5$ para a superfície (001)-S.	120
Figura B. Estrutura inicial de simulação dos modelos 1.3 para as superfícies a) (001)-S e b) (112)-S.	120
Figura C. Estrutura inicial de simulação dos modelos a) 2.2 e b) 2.4 para a superfície (001)-S.	121
Figura D. Estrutura inicial de simulação dos modelos a) 2.4 e b) 2.6 para a superfície (112)-S.	121

Figura E. Densidade de estados projetada a) nos orbitais <i>d</i> do átomo Fe1 e b) nos orbitais <i>p</i> do átomo S8 no modelo S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅ na superfície (001)-S. O gráfico para o átomo S6 é praticamente idêntico ao S8.....	122
Figura F. Estruturas otimizadas dos modelos a) Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅ e b) S-(OH)Fe(H ₂ O) ₅ para a superfície (112)-S.....	123
Figura G. Estrutura do estado de transição da transferência de H• entre as espécies OH• e H ₂ O na superfície (001)-S.	125
Figura H. Estruturas dos estados de transição da transferência de H• entre as espécies OH• e H ₂ O na superfície (112)-S da calcopirita envolvendo o átomo de a) S ligado a Fe e b) S ligado a Cu.	125
Figura I. Estrutura do estado de transição da transferência de hidrogênio no efeito <i>spillover</i> na superfície de TiO ₂ dopada com Ru.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reações da calcopirita em meio ácido e na presença de oxigênio sugeridas por diferentes trabalhos.....	29
Tabela 2. Reações da calcopirita na presença do agente lixiviante Fe^{3+} sugeridas por diferentes trabalhos.....	29
Tabela 3. Dados de <i>band gap</i> experimental e teóricos, em eV, com diversos valores do parâmetro de Hubbard (U), em eV.	52
Tabela 4. Dados estruturais experimentais e teóricos, em Å, com diversos parâmetros de Hubbard (U), em eV. Entre parênteses o erro de cada resultado comparado ao valor experimental.	53
Tabela 5. Parâmetros de simulação escolhidos.....	55
Tabela 6. Especificações estruturais das superfícies (001)-S e (112)-S.....	57
Tabela 7. Valores de pKa de espécies químicas do íon Fe^{3+} em solução aquosa...	60
Tabela 8. Distâncias interatômicas para os modelos S- $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ e S-S- $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ para a superfície (001)-S, seguindo a nomenclatura da Figura 24.	62
Tabela 9. Distâncias interatômicas, em Å, para o modelo S-S-ponte- $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ na superfície (001)-S seguindo a nomenclatura da Figura 24.....	65
Tabela 10. Energias de adsorção relativas, ΔE_{ads} , em kcal mol^{-1} , para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ na superfície (001)-S.....	65
Tabela 11. Distâncias interatômicas, em Å, para os modelos S- $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$, S-S- $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ e S-S-ponte- $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ da superfície (112)-S, seguindo a nomenclatura da Figura 26.	67
Tabela 12. Energias de adsorção relativas, ΔE_{ads} , em kcal mol^{-1} , para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ na superfície (112)-S.....	69
Tabela 13. Distâncias interatômicas para os modelos Fe-(OH) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ e S-(OH) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ da superfície (001)-S, seguindo a nomenclatura da Figura 28.....	71
Tabela 14. Energias de adsorção relativas, para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{3+}$ na superfície (001)-S.	72
Tabela 15. Energias de adsorção, para ambas as superfícies e seus respectivos modelos.....	73
Tabela 16. Energias de adsorção, para as estruturas I e II do modelo Fe-(OH) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2$	76
Tabela 17. Dados de estrutura otimizada e energia eletrônica adsorção, em kcal mol^{-1} , da espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$ para cada estrutura em cada superfície estudada. ..	84
Tabela 18. Dados de estrutura otimizada e energia eletrônica adsorção, em kcal mol^{-1} , da espécie O_2 para cada estrutura em cada superfície estudada.	92
Tabela 19. Dados de energia eletrônica (ΔE) e energia de ativação (E_a), em kcal mol^{-1} , para cada modelo estudado.	96
Tabela 20. Parâmetros de simulação escolhidos.....	103
Tabela 21. Dados das estruturas otimizadas envolvidas do processo de adsorção da molécula de H_2 na superfície de TiO_2 dopada com Ru.....	105
Tabela 22. Dados de energia eletrônica de <i>spillover</i> ($\Delta E_{\text{spillover}}$), em kcal mol^{-1} , para cada modelo proposto.....	106
Tabela 23. Dados de variação das cargas de Bader, em e, dos átomos envolvidos no efeito <i>spillover</i>	108

Tabela A. Distância interatômicas para os modelos Fe-(OH)Fe(H₂O)₅ e S-(OH)Fe(H₂O)₅ da superfície (112)-S, seguindo a nomenclatura da Figura B. 123

Tabela B. Energias de adsorção relativas, para a adsorção do complexo [Fe(H₂O)₅(OH)]²⁺ na superfície (112)-S. 124

LISTA DE ABREVIACOES

AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
DAM	Drenagem cida de minas
DFT	Density of Functional Theory
DOS	<i>Density of states</i>
FAL	Furfural
FOL	lcool furfurílico
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
ICSG	<i>International Copper Study Group</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
NEB	<i>Nudged Elastic Band</i>
PDOS	<i>Projected density of states</i>
PW	<i>Plane waves</i>
SCF	<i>Self consistent field</i>
SEM-edX	<i>Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray</i>
SIC	<i>Self-Interaction Corrections</i>
VESTA	<i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Extração de cobre a partir de calcopirita	23
1.2	O efeito <i>spillover</i> a partir da adsorção de H ₂	35
2	METODOLOGIA	38
2.1	Química quântica computacional	38
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	38
2.3	Teoria do funcional de densidade (DFT)	39
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	40
2.3.2	Equações de Kohn-Sham	40
2.3.3	Parâmetros de Hubbard	43
2.4	Condições periódicas de contorno	45
2.5	Detalhes computacionais	47
3	OXIDAÇÃO DA CALCOPIRITA NA PRESENÇA DE AGENTES LIXIVIANES A BASE DE Fe³⁺ E O₂	49
3.1	Definição do protocolo de simulação e dos sistemas de interesse	49
3.1.1	Protocolo de simulação	49
3.1.2	Definição das superfícies de estudo	55
3.1.3	Estudos do agente lixiviante	58
3.2	Definição de modelos de adsorção	61
3.2.1	Modelos de adsorção com carga	61
3.2.1.1	Adsorção de [Fe(H ₂ O) ₅] ³⁺ nas superfícies da calcopirita	61
3.2.1.2	Adsorção de [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ na superfície da calcopirita	69
3.2.1.3	Limitações dos modelos de adsorção com carga	72
3.2.2	Modelos de adsorção neutros	75
3.2.2.1	Inclusão de íons cloreto	75
3.2.2.2	Adsorção de [Fe(H ₂ O) ₂ (OH) ₃] nas superfícies da calcopirita	76
3.3	Adsorção de íons de Fe ³⁺ e O ₂ como agentes lixiviantes	78
3.3.1	Adsorção de [Fe(H ₂ O) ₂ (OH) ₃]	78
3.3.2	Adsorção de O ₂	85
3.3.3	Comparação entre as adsorções dos agentes lixiviantes	92
3.4	Mecanismo de oxidação da calcopirita por meio das espécies OH [•] e H ₂ O	94
4	O EFEITO SPILLOVER ESTUDADO A PARTIR DA ADSORÇÃO DA MOLÉCULA DE H₂ EM UMA SUPERFÍCIE DE TiO₂ DOPADA COM RUTÊNIO	99
4.1	Definição do protocolo de simulação e dos sistemas de interesse	100
4.1.1	Protocolo de simulação	100
4.1.2	Definição da superfície de TiO ₂	101

4.2	A dopagem da superfície de TiO ₂ com rutênio.....	103
4.3	A adsorção de H ₂ na superfície TiO ₂ -Ru.....	104
4.4	O efeito <i>spillover</i>	105
5	CONCLUSÃO	109
	REFERÊNCIAS	111
	APÊNDICES	120
	APÊNDICE 1 – Estruturas iniciais relevantes	120
	APÊNDICE 2 – Dados eletrônicos do modelo S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅ na superfície (001)-S	122
	APÊNDICE 3 – Adsorção de [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ na superfície (112)-S	123
	APÊNDICE 4 – Estruturas de estado de transição	125

1 INTRODUÇÃO

Modelos computacionais são amplamente utilizados para o entendimento de sistemas e reações químicas. A modelagem molecular auxilia na interpretação de dados experimentais, pode prever reações que ainda não são conhecidas e desenhar novos experimentos.

A elucidação dos mecanismos de reação é uma tarefa complexa, devido à dificuldade em descrevê-los em nível molecular. Quando se trata de reações heterogêneas, que envolvem dois estados físicos, esse desafio é ainda maior.

A Figura 1 mostra a evolução no número de trabalhos na plataforma digital *Web of Science* desde a década de 1990 que envolve as palavras: DFT (um modelo matemático utilizado na química computacional), superfície (*surface*) e química (*chemistry*). O que se observa é um crescente exponencial no número de trabalhos, o que demonstra a crescente relevância deste tema. Pode-se afirmar que atualmente essa área é reconhecida e amplamente explorada.

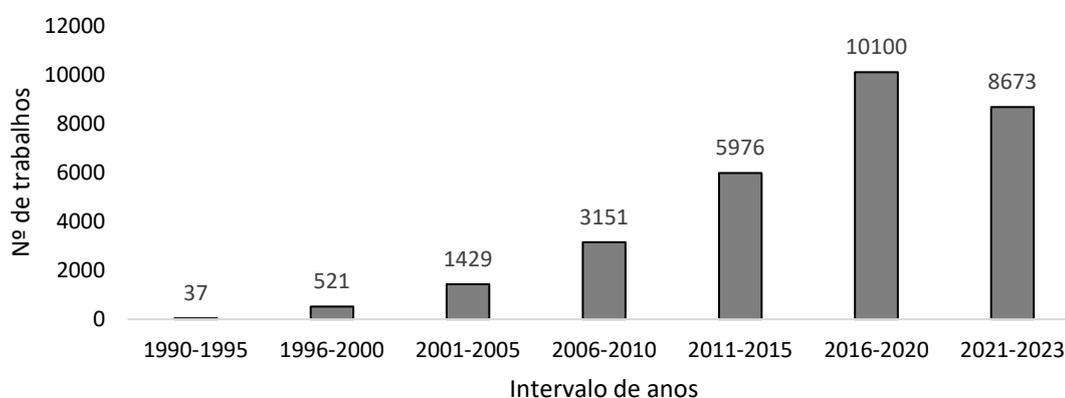


Figura 1. Evolução do número de trabalhos envolvendo as palavras-chave: *DFT*, *Surface*, *Chemistry*. Dados retirados da plataforma de dados *Web of Science* (abril de 2023).

Este trabalho tem como foco a modelagem computacional de superfícies periódicas, que simulam superfícies de sólidos. Utilizando uma metodologia conhecida como Teoria do Funcional da Densidade – DFT (do inglês, *Density of Functional Theory*), nosso estudo permitiu investigar aspectos fundamentais de superfícies e compreender melhor seus comportamentos químicos em diferentes condições, bem

como estimar cargas atômicas e possíveis intermediários e estados de transição das reações exploradas.

Neste contexto, apresentamos dois sistemas distintos com aplicações específicas. O primeiro é a calcopirita, tópico 1.1 e capítulo 3, o mineral fonte de cobre mais abundante do mundo, cujo cobre pode ser extraído por uma rota hidrometalúrgica. A lixiviação, uma etapa importante desse processo, envolve um agente lixiviante que oxida a superfície da calcopirita, uma reação com mecanismo pouco compreendido que apresenta problemas cinéticos ainda não elucidados.

O segundo sistema, tópico 1.2 e capítulo 4, é uma etapa catalítica na hidrogenação de um aldeído para formação de álcool, que depende de um catalisador a base de titânia dopada com rutênio. Esse sistema pode apresentar o fenômeno conhecido como efeito *spillover*, que consiste na adsorção da molécula de H₂ em uma parte do catalisador, que promove a quebra da ligação H-H. Em seguida há a migração de espécies de hidrogênio ativas para outra parte do catalisador, que não é capaz de adsorver a molécula de H₂. Esse fenômeno, em determinadas condições, favorece a catálise. No entanto, o seu mecanismo ainda não foi totalmente compreendido.

1.1 Extração de cobre a partir de calcopirita

O cobre é um metal altamente utilizado por ser abundante e devido às suas propriedades de ductilidade e maleabilidade, além de ser resistente à corrosão e um excelente condutor elétrico e de calor.¹ Por esses motivos, esse metal apresenta vasta utilização em diversas áreas da ciência e tecnologia. Suas principais aplicações são em produtos eletrônicos, infraestrutura de cabamentos, construção civil, transportes (carros, trens, aviões) e maquinários industriais.^{2,3} Devido a sua alta versatilidade, a demanda por cobre é alta e, nos últimos 50 anos, triplicou.¹ Atualmente, a demanda global é próxima de 25 milhões de toneladas (Mt) por ano e prevê-se que pode chegar em 75 a 90 Mt por ano até 2100.^{2,4}

O Grupo Internacional de Estudos sobre Cobre - ICSG (do inglês, *International Copper Study Group*) mapeou que há cerca de 5600 Mt de cobre no mundo, porém apenas 2100 Mt já foram identificadas. Aproximadamente 39% desse cobre se localiza na América do Sul, como mostrado pela Figura 2, sendo que o Chile possui a maior reserva e o Brasil ocupa a 15ª posição no mundo.¹

O cobre pode ser encontrado na natureza na forma de sulfetos minerais como calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), bornita (Cu_5FeS_4), etc.,^{1,3} sendo a calcopirita a mais abundante.⁵ É de interesse deste projeto focar apenas nos estudos com calcopirita.

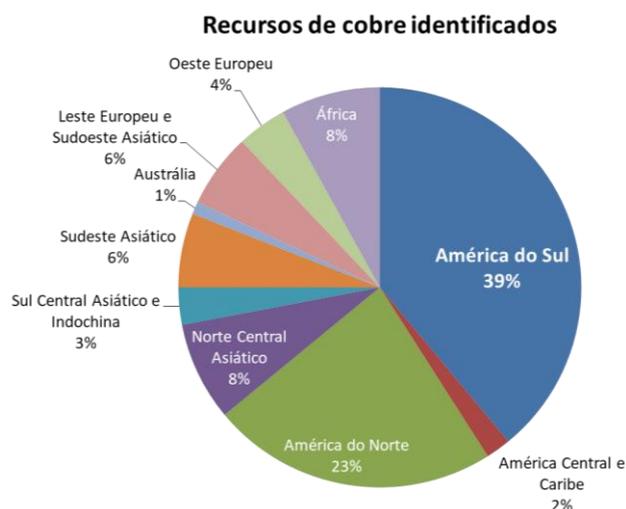


Figura 2. Distribuição global dos recursos de cobre identificados. Imagem adaptada do relatório anual do ICSG.¹

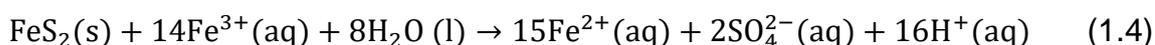
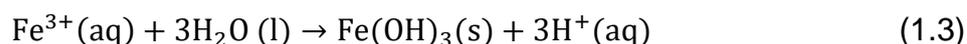
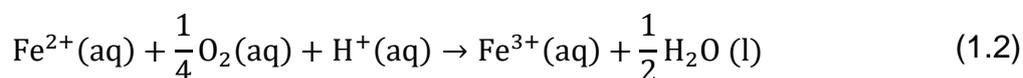
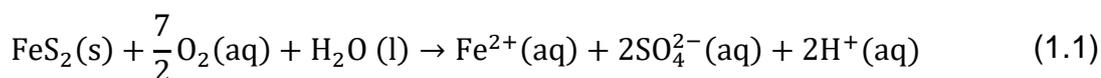
Sulfetos minerais possuem uma importância global sendo altamente explorados não somente para a extração de cobre como também para a de zinco e chumbo.⁶ De acordo com Vaughan,⁷ sulfetos metálicos são considerados as matérias-primas não-ferrosas mais importantes para o mundo.

A composição de um sulfeto mineral consiste em metais de diferentes valências e enxofre. Os principais exemplos são: pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS), arsenopirita (FeAsS), esfarelita (ZnS) e laurita (RuS_2).⁸

É importante ressaltar a relevância da pirita, o sulfeto mineral mais abundante do planeta, por ser o mineral base onde se encontra associado o ouro e outros metais não-ferrosos e apresentar uma série de aplicações na catálise heterogênea, na composição de baterias sólidas e na fotoquímica.⁹⁻¹³

Do ponto de vista ambiental, a pirita é bastante problemática devido ao processo de drenagem ácida de minas (DAM). Trata-se da oxidação do mineral quando exposto ao ar, gerando ácido sulfúrico, o que leva a problemas ambientais como acidificação de aquíferos e liberação de metais pesados no solo.¹⁴ As principais

reações envolvendo pirita, que contribuem para a DAM, estão apresentadas nas reações (1.1), (1.2), (1.3) e (1.4).¹⁴⁻¹⁶



Como exemplo de locais onde ocorre a DAM, cita-se rios na Espanha (Figura 3a) e na África do Sul (Figura 3b). Nesses locais, assim como em todos os rios em que a DAM está presente, o pH é abaixo de 3, não permitindo que qualquer tipo de vida exista.^{16,17}

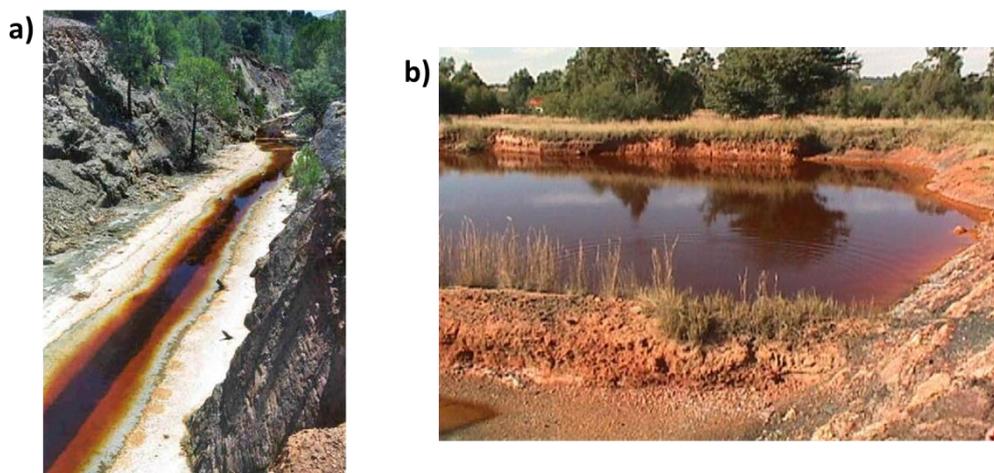


Figura 3. a) Rio Tinto na Espanha;¹⁷ **b)** Rio próximo de uma mina de ferro na África do Sul.¹⁶

A calcopirita também contribuiu para a DAM, mas em uma escala menor, já que é bem menos abundante do que a pirita no planeta.¹⁸ A calcopirita possui fórmula geral CuFeS_2 , estrutura tetragonal, pertencendo ao grupo espacial $I\bar{4}2d$, com parâmetros de rede $a = b = 5,289 \text{ \AA}$ e $c = 10,453 \text{ \AA}$.¹⁹ A Figura 4 apresenta o mineral calcopirita e a respectiva representação da célula unitária.

Na Figura 4b, observa-se que, tanto para os átomos de cobre como de ferro, os sítios são tetraédricos e cada átomo se liga a outros quatro átomos de enxofre. A célula unitária da calcopirita possui 16 átomos sendo: 4 Cu, 4 Fe e 8 S.

O estado de oxidação dos metais foi bastante debatido na literatura, sendo possível encontrar trabalhos que consideram Cu^{2+} e Fe^{2+} e outros que consideram Cu^+ e Fe^{3+} .

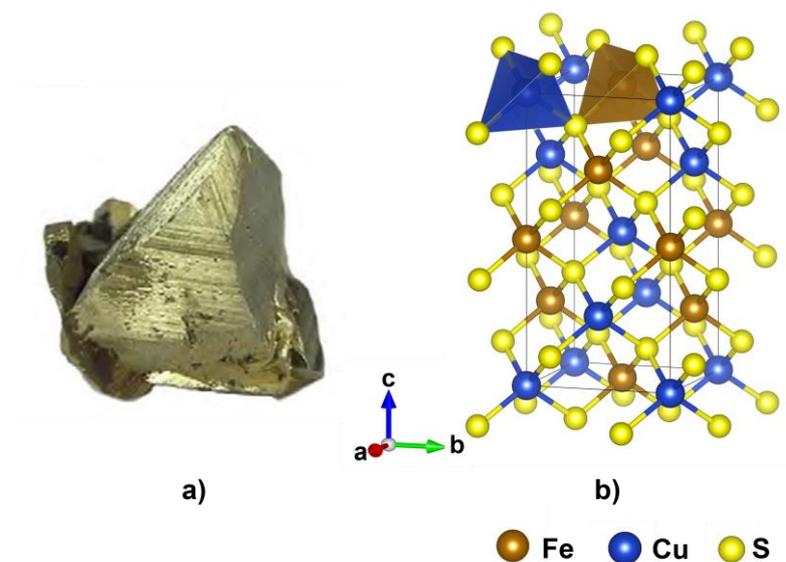


Figura 4. a) Imagem da calcopirita²⁰ e b) representação da célula unitária da calcopirita.

Mikhlin *et al.*²¹ apresentam análises feitas por XANES (do inglês, *X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*) que apontam para átomos divalentes. Porém, os mesmos autores, anos depois, publicaram um trabalho sobre a oxidação da calcopirita e a consideraram como Cu^+ e Fe^{3+} .²²

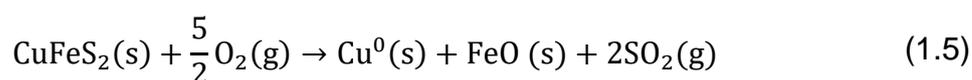
O trabalho de Pearce *et al.*²³ apresenta resultados de XPS (do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e Espectroscopia Mössbauer, mostrando, claramente, que o íon de Cu é monovalente e o íon de Fe é trivalente de spin alto. Após esse trabalho, diversas outras caracterizações foram realizadas. Há, também, trabalhos teóricos, De Oliveira *et al.*²⁴ simularam a calcopirita, aplicando DFT, e os resultados são condizentes com o trabalho de Pearce *et al.*²³ O artigo de revisão de Li *et al.*¹⁸ apresenta, em detalhes, cada um dos métodos utilizados para a determinação correta desses estados.

Com isso, os estados de oxidação mais aceitos pela comunidade científica são 1+ e 3+ para Cu e Fe, respectivamente. Portanto, a fórmula da calcopirita mais aceita, atualmente, é $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2^{\text{II}-}$ e foi considerada para todo o desenvolvimento deste projeto.

A calcopirita é um mineral semicondutor, com *band gap* de aproximadamente 0,5 eV, à temperatura ambiente.²⁵ Ela possui propriedades antiferromagnéticas, determinadas por difração de nêutrons.^{18,26,27} As características magnéticas também são observadas em cálculos teóricos de primeiros princípios.²⁸ Conejeros *et al.*²⁹ analisaram, aplicando DFT, todas as possibilidades magnéticas, considerando a alternância de magnetização em todas as coordenadas cristalográficas, e a estrutura antiferromagnética, ao longo da coordenada cristalográfica *c*, é mais estável. As propriedades semicondutoras e antiferromagnéticas da calcopirita serão mais detalhadas nos capítulos 2 e 3 deste trabalho.

Como já mencionado, a calcopirita é fonte de cobre. Há duas rotas mais utilizadas para a extração desse cobre: a pirometalúrgica e a hidrometalúrgica.

A rota pirometalúrgica consiste em aquecer a calcopirita a temperaturas de aproximadamente 1220°C e, com isso, a estrutura oxida e produz Cu_2S que, posteriormente, é reduzido, na presença de carvão, a cobre metálico. A reação global mostrada na equação química (1.5) exemplifica o processo.³⁰



Essa rota apresenta desvantagens ambientais, uma vez que produz SO_2 e precisa ser removido dos gases de exaustão, elevando os custos e o risco do processo. Além disso, é um processo com vantagens econômicas apenas para minério com alto teor de cobre, pois depende de uma etapa de flotação, que tem como objetivo concentrar o cobre presente no minério.³⁰ Conforme a disponibilidade de minério rico em cobre vai diminuindo, outras rotas surgem como alternativas mais viáveis.

A rota hidrometalúrgica é um processo em meio aquoso ácido ($\text{pH} \approx 2$), que consiste em diversas etapas complexas. Essa rota é interessante, pois permite obter cobre a partir de minério com baixo teor de cobre, além de permitir melhor controle sobre os rejeitos produzidos. A Figura 5 esquematiza as etapas envolvidas na extração hidrometalúrgica.³¹

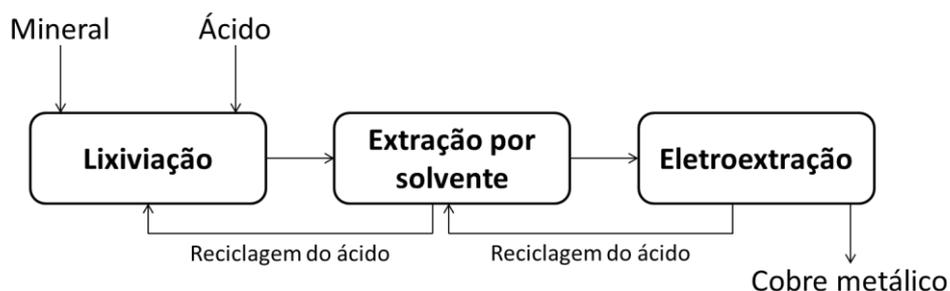


Figura 5. Etapas do processo de extração de cobre da calcopirita pela rota hidrometalúrgica.

A etapa de lixiviação promove a dissolução dos íons cobre em solução aquosa ácida e tem, como produtos, óxidos, hidróxidos e sulfetos. A extração por solvente retira as impurezas geradas na etapa de lixiviação. E a eletroextração reduz os íons cobre a cobre metálico.³¹

Em condições de laboratório, a etapa de lixiviação demanda condições altamente oxidantes, elevadas pressões (~30 atm) e temperaturas (~200°C). Essas condições são necessárias para o aumento da concentração de oxigênio e de agente lixiviante, que promovem um processo rápido e eficiente na liberação dos íons cobre. Toda essa etapa ocorre em uma autoclave horizontal e não é trivial atender a essas condições industrialmente. Por isso, pressões e temperaturas mais baixas são utilizadas na indústria e a eficiência desse processo não é satisfatória.³¹

Na indústria, utiliza-se pilhas de lixiviação em que o processo é conduzido em condições brandas de temperatura. Neste processo, bactérias são utilizadas em um processo chamado de biolixiviação. De qualquer forma, o processo inicial de lixiviação passa pela oxidação química da superfície.³¹

A elucidação, ao nível atômico, das reações envolvidas na etapa de lixiviação, pode auxiliar no entendimento de falhas no processo e otimizá-lo.

Íons Fe^{3+} são largamente utilizados como agentes lixiviantes, sendo que sulfato de ferro (III) é utilizado desde 1752.³² Eles possuem a vantagem de serem regenerados ao longo do processo e serem baratos.³³ As Tabelas 1 e 2 apresentam possíveis reações que podem ocorrer em meio ácido e na presença de oxigênio ou na presença do lixiviante Fe^{3+} .

O uso de cloreto de ferro (III) gera melhores rendimentos. Contudo, a presença de cloreto em aplicações industriais é indesejada, pois além de danificar o maquinário industrial, ele também se liga facilmente a diversos subprodutos, dificultando o processo de purificação.³²

Tabela 1. Reações da calcopirita em meio ácido e na presença de oxigênio sugeridas por diferentes trabalhos.

Reação	Referência
$\text{CuFeS}_2(\text{s}) + \frac{5}{4}\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\rightarrow \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{S}^0(\text{s})$	Vizolyi <i>et al.</i> ³⁴
$2\text{CuFeS}_2(\text{s}) + \frac{17}{2}\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ $\rightarrow 2\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Yu <i>et al.</i> ³⁵
$\text{CuFeS}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ $\rightarrow \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{FeSO}_4(\text{aq}) + 2\text{S}^0(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Hiroyoshi <i>et al.</i> ³⁶

Tabela 2. Reações da calcopirita na presença do agente lixiviante Fe³⁺ sugeridas por diferentes trabalhos.

Reação	Referência
$\text{CuFeS}_2(\text{s}) + 4\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{S}^0(\text{s})$	Munoz <i>et al.</i> ³⁷ Dutrizac ³⁸
$\text{CuFeS}_2(\text{s}) + 16\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 17\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq})$	Dutrizac ³⁸

Nota-se que há sempre a espécie Cu²⁺ no produto das reações das Tabelas 1 e 2. Isso ocorre, pois a espécie Cu⁺ pode se oxidar facilmente para Cu²⁺ nos meios do processo.¹⁸

É importante ressaltar que não há um consenso sobre as reações apresentadas nas Tabelas 1 e 2. Como mostrado, diferentes autores³⁴⁻³⁸ apresentaram várias formas dessa mesma reação de lixiviação da calcopirita, o que demonstra o desafio em descrever o mecanismo e os possíveis intermediários.

Além disso, essa rota possui uma importante limitação que requer investigação científica. A velocidade das reações descritas diminui rapidamente após algumas

horas e parte do cobre do minério não pode ser extraído.³⁴⁻³⁹ Os trabalhos referenciados nas Tabelas 1 e 2 são datados de 1969 a 1997, mas essa questão segue em aberto em estudos recentes.³⁹ Isso mostra a dificuldade e relevância no entendimento desse problema.

Como principais motivos para a baixa velocidade, ressalta-se a influência da concentração de espécies de ferro na superfície da calcopirita³⁶ ou em solução,^{32,33} a formação de polissulfetos entre os átomos de enxofre da superfície⁴⁰ e a precipitação de $K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$, na forma de jarosita.⁴¹

A baixa velocidade é a principal causa para a baixa utilização da rota hidrometalúrgica. Atualmente, de 18% a 20% da extração de cobre é feita pela rota hidrometalúrgica, porém essa porcentagem deve aumentar visto que o minério com alto teor de calcopirita está cada vez mais escasso e a demanda cada vez mais alta.^{1,31,42}

O processo de lixiviação envolve reações na superfície da calcopirita, promovendo sua oxidação. No entanto, a calcopirita não possui um plano de clivagem preferencial, o que dificulta a identificação de uma superfície majoritária na qual as reações ocorrem.¹⁸ A estrutura se quebra na forma de uma fratura conchoidal (semelhante à parte interna de uma concha) e, por análises utilizando XPS, sugere-se que o resultado é uma combinação de várias superfícies.^{28,43} Além disso, a quebra da estrutura pode expor uma superfície rica em átomos de enxofre e/ou em metais (cobre e ferro). Na Figura 6, tem-se de forma ilustrativa um modelo da superfície (001) da calcopirita.

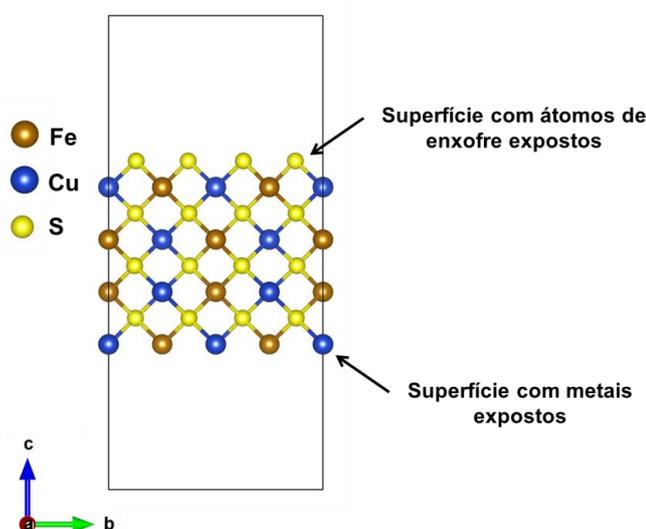


Figura 6. Representação de um modelo da superfície (001) da calcopirita.

As principais superfícies investigadas reportadas na literatura são (001), (100), (111), (112), (101), (110) e (012).¹⁸ Ressalta-se que se tratando de reações, as superfícies mais estáveis, portanto provavelmente mais expostas, não são necessariamente as mais reativas, o que aumenta a complexidade do sistema e dificulta o seu estudo por simulações computacionais, em que é necessário considerar alguma superfície de partida.

Uma série de trabalhos experimentais contribuiu para maior entendimento da oxidação da calcopirita. Um importante estudo foi realizado por Brion^{18,44} que, por análises utilizando XPS, mostra que a presença de O₂ durante o processo promove a formação de enxofre elementar e sulfato. Esses produtos não são observados na ausência de O₂.

Com análises de voltamogramas cíclicos e AES (do inglês, *Auger Electron Spectroscopy*), Gardner *et al.*⁴⁵ e Eadington⁴⁶ estudaram a reação da calcopirita em meio aquoso básico, reação (1.6), e previram a formação de Fe(OH)₃. Esse produto pode ser evitado mantendo o pH abaixo de 3.³² Além disso, há formação de enxofre elementar, que é apontado como uma das possíveis causas da baixa velocidade da lixiviação da calcopirita.



Porém, Dutrizac,³⁸ por meio de análises utilizando SEM-edX (do inglês, *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray*), mostrou que nem todos os átomos de enxofre da superfície estão na forma elementar. Cerca de 6% formam sulfato, como já mostrado na Tabela 2. Dado também confirmado no trabalho de Klauber *et al.*,⁴⁷ por experimentos utilizando XPS.

Com base nesse cenário complicado de reações, simulações computacionais auxiliam no entendimento do mecanismo da oxidação da calcopirita ao nível atômico. É importante ressaltar que antes de simular a adsorção de qualquer molécula é preciso estudar a reconstrução da superfície formada após a clivagem da estrutura. Quando o processo de relaxação da superfície após a clivagem leva a mudanças significativas é dito que a superfície sofreu reconstrução.

De Oliveira e Duarte⁴⁸ relaxaram a superfície da calcopirita por meio de cálculos DFT. Porém, foi considerada apenas uma célula unitária para a construção da

superfície, restringindo a flexibilidade da mesma e limitando a sua reconstrução. Posteriormente, de Oliveira *et al.*,²⁴ simularam, por DFT, um sistema com maior número de átomos, multiplicando a célula unitária (processo chamado de construção da supercélula). Com isso, eles mostraram que as superfícies ricas em átomos de enxofre formam dímeros de enxofre. Já as superfícies terminadas em metais sofrem uma reconstrução mais abrupta, com a formação de diversas ligações metal-metal e exposição dos átomos de enxofre. O número de ligações formadas pode variar entre as diferentes superfícies. A Figura 7 mostra as reconstruções descritas anteriormente.

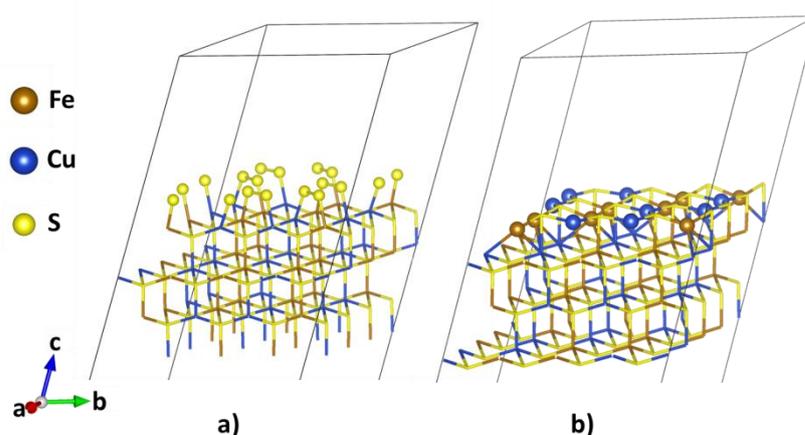


Figura 7. Modelo da superfície (112) reconstruída terminada em **a)** átomos de enxofre e **b)** metais.

Com a superfície reconstruída é possível adsorver diferentes moléculas na mesma. Há diversos trabalhos que estudam adsorção de haletos,⁴⁹ metais monovalentes⁵⁰ e espécies presentes na biolixiviação, como bactérias.⁵¹⁻⁵³

Como o processo de lixiviação envolve meio aquoso, oxigênio e espécies de ferro, serão apresentados trabalhos teóricos envolvendo essas moléculas.

De Lima *et al.*⁵⁴ e Wei *et al.*⁵⁵ estudaram a adsorção de H₂O e O₂ nas superfícies (001) e (112) da calcopirita com ambas as terminações (enxofre e metais), utilizando cálculos DFT. Eles demonstraram que a água é adsorvida mais fortemente quando forma ligações com os átomos de ferro. A adsorção é facilitada pelas interações intermoleculares entre os átomos de enxofre da calcopirita com os átomos de hidrogênio da água. A molécula de O₂ também se adsorve nos átomos de ferro que, ao formar a ligação química, promove a quebra homolítica da molécula de O₂. A Figura 8 representa, de forma ilustrativa, ambas as adsorções.

No trabalho de Nourmohamadi *et al.*⁵⁶ a interação estudada, por DFT, foi entre a superfície da calcopirita com espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Eles mostraram que o agente lixiviante Fe^{3+} é mais efetivo do que Fe^{2+} e se adsorve melhor nos átomos de enxofre da superfície. Esse estudo teórico foi feito simulando apenas o íon Fe^{3+} interagindo com a calcopirita. No entanto, como esse processo ocorre em meio aquoso, os íons Fe^{3+} sofrem hidrólise ou estão hidratados. Ou seja, a especiação química dos íons Fe^{3+} precisa ser levada em consideração para ser realista do que está ocorrendo na superfície do mineral.

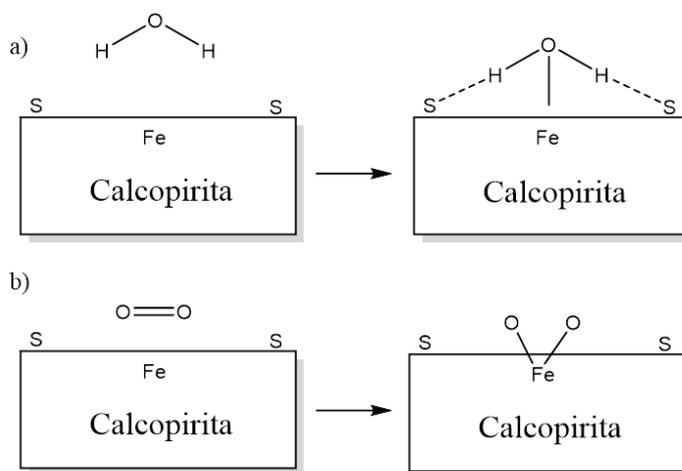
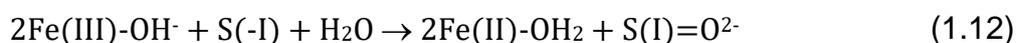
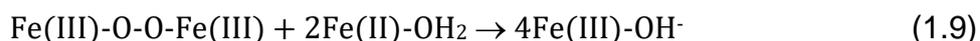


Figura 8. Modelo ilustrativo da interação de uma superfície da calcopirita com a) H_2O e b) O_2 .

A pirita é um sulfeto mineral muito mais estudado e serve de ponto de partida para se compreender o processo de oxidação da calcopirita e a influência do cobre nesse processo. No caso da pirita, a oxidação ocorre de forma natural e não é inibida como no caso da calcopirita.

Zheng *et al.*⁵⁷ estudaram, por DFT e XPS, a especiação química de íons Fe^{3+} em solução aquosa. Esse estudo mostrou que a ligação entre o agente lixiviante e a superfície da pirita pode ocorrer por meio do ligante, ou seja, uma ligação entre o átomo de oxigênio da água e o átomo de ferro da superfície. Além disso, as moléculas de água, como ligantes, podem fazer interações intermoleculares com a superfície facilitando a adsorção. Esse estudo é bastante importante para mostrar a importância da água nesse processo. Estudos semelhantes a esse não foram realizados com a calcopirita.

A oxidação da superfície da pirita (FeS_2), na presença de H_2O e O_2 , foi estudada por XPS,^{58,59} Raman⁵⁹ e DFT.⁶⁰ O estudo teórico por DFT⁶⁰ propõe dois mecanismos possíveis, o primeiro deles (tipo I) mostrado nas reações (1.7), (1.8) e (1.9), e o segundo (tipo II) mostrado nas reações (1.10), (1.11) e (1.12).



Como as estruturas da pirita e calcopirita têm certas semelhanças, propõe-se que o mecanismo de oxidação da calcopirita possa seguir passos análogos aos mecanismos propostos para a pirita. São necessários estudos no sentido de entender qual mecanismo é preferencial: na presença de O_2 e H_2O ou na presença de íons Fe^{3+} hidratados.

Diante dos desafios apresentados e sabendo que a rota hidrometalúrgica é bastante complexa, este trabalho teve como objetivo compreender melhor a etapa de lixiviação da calcopirita. Foi de interesse explorar, por meio de simulações computacionais, o mecanismo de oxidação da calcopirita na presença de íons Fe^{3+} e O_2 , como agentes lixiviantes. Para isso, diversos modelos de simulação foram propostos e análises estruturais e eletrônicas foram realizadas. É necessário que um modelo químico coerente seja elaborado permitindo que os cálculos computacionais sejam factíveis e ao mesmo tempo acurados o suficiente para fornecerem informações relevantes para o sistema.

1.2 O efeito *spillover* a partir da adsorção de H₂

O álcool furfurílico (FOL) é um composto químico considerado um intermediário com diversas aplicações, como plastificantes, resinas de furano, polímeros, lubrificantes, borrachas, fibras, vitamina C, lisina, agentes dispersantes, biocombustíveis, produtos químicos finos e agroindustriais.⁶¹⁻⁶³

O principal precursor do FOL é uma substância conhecida como furfural (FAL).⁶⁴ A transformação do FAL em FOL ocorre por meio de uma reação de hidrogenação, que promove a redução do aldeído presente no FAL, convertendo-o em álcool, como ilustrado na Figura 9.

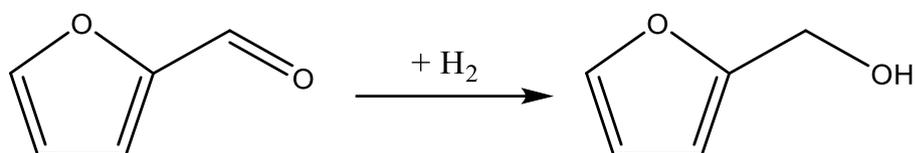


Figura 9. Representação da reação de hidrogenação do FAL.

A ocorrência dessa reação requer a presença de um catalisador, tais como paládio,⁶⁵⁻⁶⁷ platina^{68,69} e rutênio,^{67,70} que possuem alto custo. Na indústria, utiliza-se um catalisador à base de cromato de cobre (II) no processo. Porém, tal método demanda altas temperaturas e pressões (120-200°C e 30-60 atm de nitrogênio).^{61,62}

Nesse sentido, os catalisadores a base de nanocompostos tem recebido atenção, por promoverem um processo alternativo que demanda baixas temperaturas e pressões.⁷¹

Uma possibilidade que tem sido bastante utilizada são catalisadores dopados com nanopartículas de rutênio, que apresentam uma alta seletividade e eficiência catalítica.⁶⁴ Quando essas nanopartículas são combinadas com óxidos metálicos esse desempenho pode ser melhor ainda e de custo baixo quando comparado a catalisadores a base unicamente de rutênio.

A síntese desse tipo de catalisador envolve a dopagem da superfície de óxido metálico. Estudos indicam que a presença de nanocompostos facilita a adsorção da molécula de H₂, que não seria naturalmente adsorvida apenas na superfície de óxido metálico. Posteriormente, há uma quebra homolítica da molécula de H₂ e uma

migração de hidrogênio para a superfície de interesse. Esse fenômeno é conhecido como "efeito *spillover*".^{72,73}

O efeito *spillover* foi relatado pela primeira vez, em 1964, em um estudo realizado por Khoobiar.⁷⁴ O pesquisador analisou a redução de uma superfície de WO_3 por H_2 , catalisada por $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em temperatura ambiente. Observou-se que a mesma reação não ocorria em contato com apenas Al_2O_3 na mesma temperatura, somente em temperaturas mais elevadas. O estudo sugere que a presença de platina no catalisador ocasiona uma mudança química, promovendo a dissociação da molécula de H_2 . Além disso, o autor sugere um mecanismo que aponta para uma migração de espécies catalíticas, H^* , do sítio da platina para sítios de Al_2O_3 .

O termo *spillover* foi utilizado pela primeira vez em 1969 por Boudart *et al.*⁷⁵ A definição mais amplamente aceita atualmente é a transferência de uma espécie adsorvida em uma superfície para outra superfície que, nas mesmas condições, não se adsorveria, Figura 10.⁷⁶

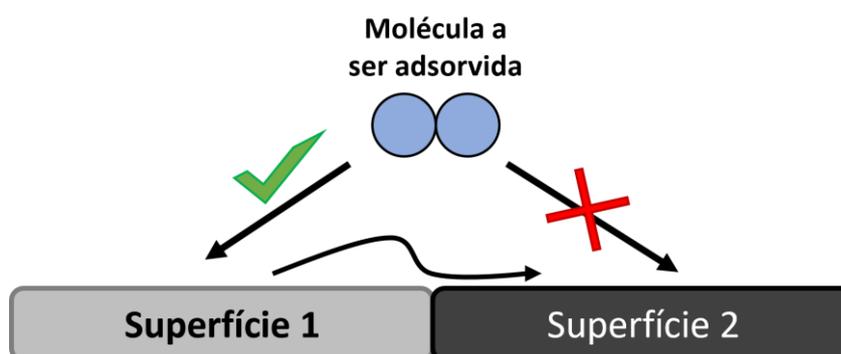


Figura 10. Representação esquemática do efeito *spillover*.

O efeito *spillover* não é específico para sistemas envolvendo a molécula de H_2 , pode envolver outros átomos e moléculas. No entanto, a molécula de H_2 foi amplamente estudada em diversas reações catalisadas.⁷⁶

Em um exemplo prático, primeiramente uma molécula de H_2 se adsorve quimicamente em um nanocomposto a base de um metal nobre. Posteriormente, ela se dissocia em espécies atômicas e, em seguida, migram para um óxido metálico, produzindo espécies ativas para reações catalíticas.^{77,78} Quando o óxido metálico é uma substância com capacidade de redução como o átomo de titânio do TiO_2 , o caráter redutor pode ser acentuado por esse fenômeno.

O efeito *spillover* envolvendo a molécula de H₂ é proposto como um possível mecanismo de contribuição na catálise heterogênea. No entanto, sua existência ainda é alvo de controvérsia na literatura científica,⁷⁹ com resultados experimentais e teóricos apresentando divergências.⁸⁰ Essas divergências enfatizam a necessidade de um melhor entendimento dos mecanismos envolvendo catalisadores heterogêneos, indicando um vasto campo para futuras pesquisas.

Com base nos desafios expostos, foi interesse deste trabalho utilizar modelos computacionais para explorar o efeito *spillover* ao nível molecular. Para isso consideramos uma superfície de TiO₂ dopada com rutênio e a posterior adsorção, dissociação e migração de H₂. Esse trabalho teve colaboração do grupo pesquisa em química Catálise e Tecnologias (CatTec), do Departamento de Química da UFMG, que fez a síntese do catalisador e o estudo da reação catalisada.^{81*}

*O artigo da referência 81 é produto desta tese disponível em <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c00767>. Nossa colaboração foi em toda a parte teórica, baseada em DFT.

2 METODOLOGIA

2.1 Química quântica computacional

Uma forma bastante precisa de estimar propriedades químicas é compreender, por meio de equações da mecânica quântica, o comportamento dos elétrons de um determinado sistema de interesse.

A química computacional, uma subárea da química, se utiliza de conceitos matemáticos e físicos para estimar propriedades eletrônicas, elétricas, mecânicas e termodinâmicas de sólidos e moléculas. A partir da solução aproximada da Equação de Schrödinger é possível determinar as propriedades elétricas e mecânicas e simular espectros eletrônicos, por exemplo. Explorando a superfície de energia potencial em que os átomos estão inseridos, pode-se descrever reagentes, intermediários, estados de transição e produtos e, com isso, estimar propriedades dos materiais.⁸²

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para a resolução completa e de forma exata da equação de Schrödinger, equação (2.1), é necessário conhecer cada uma das contribuições energéticas do Hamiltoniano (\hat{H}), mostradas pelas equações (2.2), (2.3) e (2.4).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_{ele} = \hat{V}_{ne} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \quad (2.3)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \quad (2.4)$$

Sendo \hat{T}_n e \hat{T}_e os operadores de energia cinética do núcleo e dos elétrons, respectivamente; \hat{V}_{nn} , \hat{V}_{ne} e \hat{V}_{ee} os operadores de energia potencial de interação núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron, respectivamente; e \hat{H}_{ele} o Hamiltoniano eletrônico.

Como a massa do núcleo é muito maior do que a massa dos elétrons, o movimento do núcleo é descorrelacionado do movimento dos elétrons. Desta forma, é possível descrever a função de onda eletrônica separada da função de onda nuclear. Assim, o movimento dos núcleos e elétrons é descrito separadamente e a função de onda eletrônica é paramétrica em relação ao movimento dos núcleos. Esta aproximação pode falhar em alguns casos, como por exemplo, excitações vibracionais proporcionadas por uma radiação de frequência próxima de uma transição eletrônica. Essas são chamadas de excitações vibrônicas e podem ser observadas no efeito Raman ressonante. Nesse caso, a contribuição da dinâmica dos núcleos em relação aos elétrons é importante para o Hamiltoniano.⁸³

Quando essa contribuição \hat{T}_n é tratada separadamente, chama-se de Aproximação de Born-Oppenheimer,^{84,85} e o Hamiltoniano total (\hat{H}_T) é definido pela equação (2.5).

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn} \quad (2.5)$$

A metodologia aplicada a todas as simulações computacionais realizadas neste projeto considera que a aproximação de Born-Oppenheimer é válida.

2.3 Teoria do funcional de densidade (DFT)

Em geral, estudos de diferentes sistemas químicos exigem a determinação da energia total deles. Considerando que, para um sistema de muitos elétrons não é possível a determinação exata dessa energia, vê-se a necessidade de utilizar métodos matemáticos aproximados.

Um dos métodos mais importantes da mecânica quântica é chamado de Hartree-Fock (HF) e se define como uma função, Φ_0 , descrita como um determinante de Slater composta por um produto antissimétrizado de funções de 1-elétron, como mostrada pela equação (2.6).^{86,87}

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Sendo $1/\sqrt{N!}$ uma constante de normalização e χ são as funções de 1-eletron, cujas coordenadas espaciais e de spin para os elétrons são designadas por \vec{x}_N .

O método HF não leva em consideração a correlação eletrônica, que é de suma importância para a descrição de metais de transição, como ferro, cobre, titânio e rutênio. A utilização de métodos pós-HF, que são mais exatos, como CISD(T), MP2 ou Coupled-Cluster, são inviáveis do ponto de vista de custo computacional para sistemas mais complexos, como os estudados neste trabalho.

O grande sucesso da DFT é permitir o estudo de sistemas multieletrônicos com boa exatidão e com um custo computacional acessível. Essa teoria se utiliza da densidade eletrônica (que é uma propriedade observável) como variável básica e inclui em seu formalismo a correlação eletrônica.⁸⁸ Nesta tese a escolha pela DFT é devido a viabilidade do custo computacional e por ter boa exatidão na descrição de sistemas que incluem metais de transição e com condições periódicas de contorno.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, a partir dos trabalhos que Hohenberg e Kohn,⁸⁹ foi possível estabelecer dois teoremas fundamentais que dão origem a DFT moderna. Neste trabalho, os teoremas serão apresentados sem prová-los. Maiores discussões e detalhes matemáticos podem ser encontrados nos trabalhos de Vianna *et al.*⁸³ e Lee.⁹⁰

Primeiro teorema: O operador de energia potencial de interação núcleo-elétron, \hat{V}_{ne} , é funcional único da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Como a $\rho(\vec{r})$ é uma variável observável, conhecendo-a, é possível determinar o \hat{V}_{ne} e o número de elétrons. Desta forma, o Hamiltoniano do sistema eletrônico, equação (2.3), está todo definido, já que \hat{T}_e e \hat{V}_{ee} também são funcionais da $\rho(\vec{r})$.

Segundo teorema: Partindo do princípio variacional, foi demonstrado um princípio semelhante em que, para uma $\rho(\vec{r})$ exata, a energia total é a mínima possível. Como não se pode determinar uma energia exata, qualquer $\rho(\vec{r})$ aproximada, que seja N-representável (consistente com o número de elétrons) e \hat{V}_{ne} -representável ($\rho(\vec{r})$ que pode ser obtida a partir de um \hat{V}_{ne}), para um determinado sistema eletrônico terá a energia total maior ou igual à energia exata do sistema.

2.3.2 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham⁹¹ propuseram equações que permitiram a implementação da DFT em programas computacionais. Eles isolaram todos os termos que podem ser descritos como um funcional da densidade eletrônica e os termos desconhecidos foram incluídos em um novo funcional $G[\rho]$, que pode ser expresso pela equação (2.7).

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.7)$$

Sendo $T[\rho]$ a energia cinética dos elétrons considerando um gás ideal de elétrons que não interagem. $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação entre os elétrons mais a energia cinética residual de $T[\rho]$.

Dessa forma a energia total do sistema passa a ser definida como mostrada pela equação (2.8).

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.8)$$

Considerando um sistema de referência em que os elétrons não interagem, o termo $T[\rho]$ é obtido de forma exata. Quando se inclui as contribuições das interações entre os elétrons, tem-se a energia cinética residual, que está contida no termo $E_{xc}[\rho]$ e não pode ser calculado de forma exata, sendo necessárias aproximações. Assim, define-se a equação de Kohn-Sham em função de um Hamiltoniano de Kohn-Sham, \hat{H}^{KS} , equação (2.9).⁸³

$$\hat{H}^{KS}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.9)$$

As diferentes formas de aproximar a $E_{xc}[\rho]$ dão origem aos funcionais de troca e correlação implementados nos *softwares* de simulações computacionais. Esses funcionais podem se dividir em várias classes, como LDA (do inglês, *Local Density Approximation*), GGA (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*), meta-GGA, híbridos, etc.^{83,92} Serão detalhadas neste trabalho as classes LDA e GGA para justificar a escolha do funcional de troca e correlação do projeto.

Para a LDA considera-se um gás de elétrons homogêneo e interagente que assume esse comportamento de forma local. Assim, a energia de troca e correlação é calculada com base em um gás homogêneo de elétrons. Dependendo da exatidão necessária, é preciso considerar a não homogeneidade do sistema. Para isso, surge o método GGA, que inclui na sua formulação o gradiente da densidade eletrônica. Dessa forma a $E_{xc}[\rho]$ pode ser definida pela equação (2.10).

$$E_{xc}^{GGA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) K(s) d\vec{r} \quad (2.10)$$

Sendo K uma função que depende de uma variável s , que por sua vez, depende do gradiente da densidade eletrônica e, portanto, leva em consideração a não homogeneidade local da densidade eletrônica.

Como descrito na introdução, capítulo 1, a calcopirita possui comportamento antiferromagnético, ou seja, os elétrons desemparelhados dos átomos de ferro se alternam em uma direção cristalográfica (Figura 11), resultando em um momento magnético final zero.

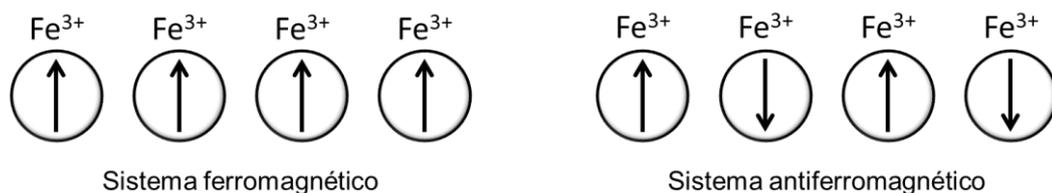


Figura 11. Exemplo ilustrativo de um sistema ferromagnético e antiferromagnético.

Desta forma, faz-se necessário incluir polarização de spin nas equações de Kohn-Sham, e a densidade eletrônica passa a depender do spin do elétron, como mostrado pela equação (2.11).^{92,93}

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\alpha}(\vec{r}) + \rho^{\beta}(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Sendo $\rho^{\alpha}(\vec{r})$ e $\rho^{\beta}(\vec{r})$ as densidades eletrônicas dos elétrons α e β .

2.3.3 Parâmetros de Hubbard

Na resolução das equações de Kohn-Sham, é contabilizada a auto-interação do elétron que precisa ser cancelada para condizer com o real. O método HF cancela esse termo totalmente, enquanto na DFT isso não ocorre.⁹⁰ Portanto, apesar da grande eficácia da DFT, o termo de auto-interação do elétron não é cancelado. Em alguns sistemas, isso pode ser irrelevante. No entanto, uma correção é necessária principalmente em metais com orbitais *d* ou *f* semipreenchidos, onde a energia de interação entre os elétrons é comparável à sua energia cinética. É importante corrigir essa auto-interação de forma adequada, especialmente em materiais não condutores.

Para a determinação dessa propriedade, é feita uma análise da condutividade elétrica em função da temperatura, que permite classificar os materiais em condutores, semicondutores ou isolantes, como mostrado pela Figura 12. Há outras classificações, como supercondutores, que não serão citados, pois possuem propriedades físicas extremamente específicas.

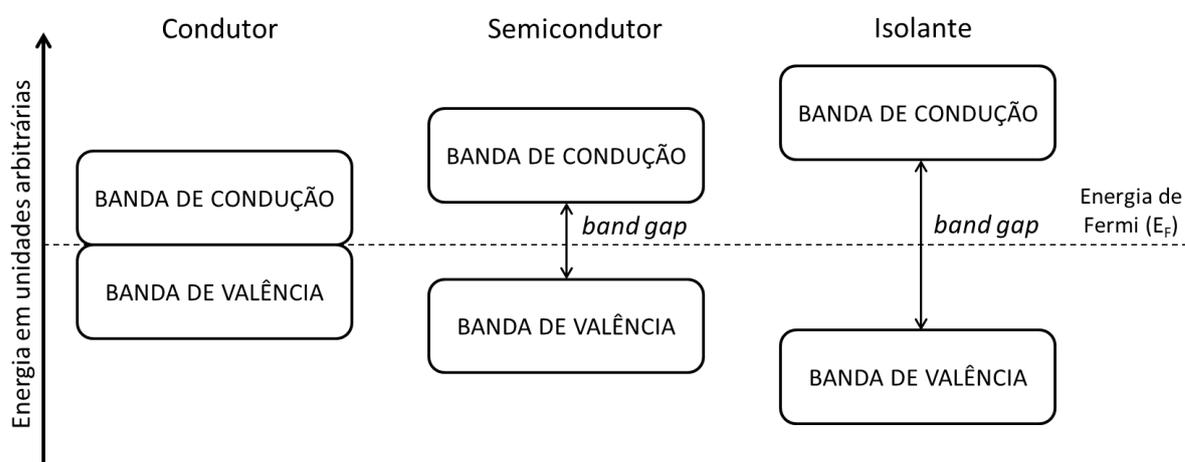


Figura 12. Representação qualitativa de um condutor, semicondutor e isolante pela teoria de bandas.

Pela Figura 12, observa-se que um condutor não possui diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Materiais semicondutores possuem uma diferença de energia, chamada de *band gap* (não há um consenso quanto ao valor máximo dessa variação, para este trabalho adotou-se o valor de 3,0 eV).⁹⁴ E materiais que possuem *band gap* acima de 3,0 eV são considerados isolantes.

A calcopirita possui átomos de ferro com configuração eletrônica $3d^5$ e, portanto, orbitais semipreenchidos. É um semicondutor com *band gap* de 0,5 eV, a

temperatura ambiente,²⁵ e por isso a inclusão da correção da auto-interação do elétron deve ser analisada.

Existem algumas metodologias propostas para corrigir esse problema e são chamadas de Correções da Auto-Interação - SIC (do inglês, *Self-Interaction Corrections*).

Neste projeto, utilizou-se um método desenvolvido por John Hubbard, em 1963,⁹⁵ e traz duas correções, uma em relação à interação de Coulomb (U) e outra em relação ao parâmetro de troca (J) dos elétrons. Esses termos (U e J) serão chamados de parâmetros de Hubbard. De forma quantitativa, U e J podem ser definidos pelas equações (2.12) e (2.13), representadas pela notação de Braket.^{96,97}

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle \quad (2.12)$$

$$J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m', m \rangle \quad (2.13)$$

Sendo \hat{V}_{ee} o operador de interação elétron-elétron, l o número quântico secundário e m e m' números quânticos de momento magnético em diferentes sítios.

A resolução dessas equações permite fazer correções na energia das densidades de estados de um sistema, aumentando o *band gap* entre uma densidade e outra. A Figura 13 demonstra qualitativamente esse aumento.

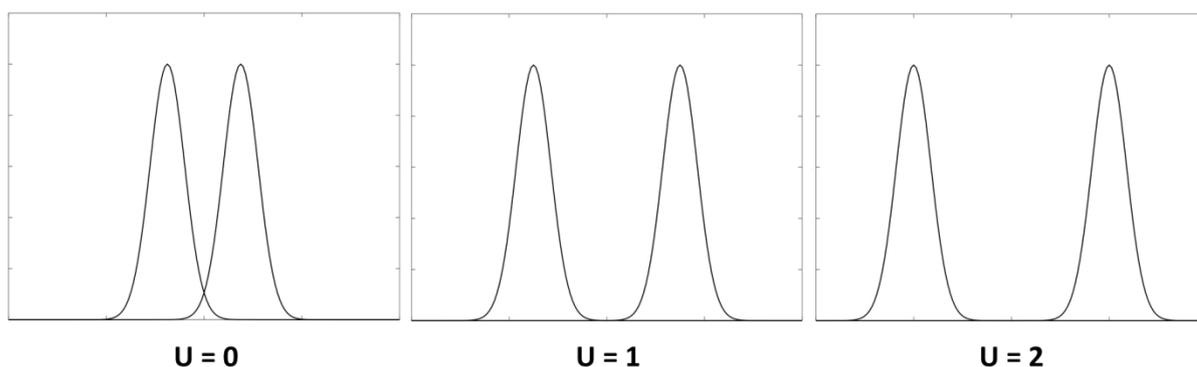


Figura 13. Exemplo da variação de *band gap* entre duas densidades de estados hipotéticas em função do aumento de um parâmetro de Hubbard (U) hipotético.

Com base em dados experimentais, pode-se escolher parâmetros de Hubbard que apresentam maior coerência na descrição do *band gap*.

A escolha de U e J implica na definição de um parâmetro de Hubbard efetivo (U_{eff}) definido pela equação (2.14).

$$U_{eff} = U - J \quad (2.14)$$

Neste projeto inclui-se, apenas, a correção U , pois o parâmetro J é necessário somente quando há átomos com orbitais f ocupados, em que a correção no parâmetro de troca é relevante.

2.4 Condições periódicas de contorno

A diferença crucial entre simulações computacionais de moléculas e de sólidos é a inclusão de condições periódicas de contorno, que a partir da definição de uma unidade de repetição, pode-se descrever um sólido periódico. Essa periodicidade é incluída seguindo o Teorema de Bloch.^{83,98}

Para a resolução das equações de Kohn-Sham, em que a função onda é descrita como funções antissimétricas de 1-elétron, é preciso considerar um conjunto de funções para descrevê-la, que são chamadas de funções de base.

Existem diversas formas de expressar essas funções de base, as mais comuns, para estudo de moléculas, são funções gaussianas e para estudos de sólidos as ondas planas (PW, do inglês *plane waves*) são geralmente adotadas e serão brevemente explicadas neste tópico.

Um sólido pode ser definido partindo de pontos em uma rede que descrevem todo o sistema. A menor combinação de pontos de rede define a célula unitária. A primeira alteração na equação é a inclusão da periodicidade na energia potencial ($\hat{V}(\vec{r})$), mostrada na equação (2.15).

$$\hat{V}(\vec{r} + \vec{R}_n) = \hat{V}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

O vetor \vec{R}_n permite a descrição de todos os pontos de rede por meio de operações de simetria translacionais. Assim, a equação de Kohn-Sham e a probabilidade de encontrar o elétron passam a ser descritas pelas equações (2.16) e (2.17), respectivamente, representadas pela notação de Braket.

$$\{e|\vec{R}_n\}\psi(\vec{r}) = \lambda_n\psi(\vec{r}) \quad (2.16)$$

$$|\psi(\vec{r} + \vec{R}_n)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

Sendo, λ_n autovalor da autofunção $\psi(\vec{r})$. Como consequência da equação (2.16), tem-se a equação (2.18).

$$\lambda_n = e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \quad (2.18)$$

Sendo \vec{k} o vetor de onda. Assim, a função da PW é definida pela equação (2.19).

$$\{e|\vec{R}_n\}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\vec{R}_n}\psi(\vec{r}) \quad (2.19)$$

A equação (2.19) é conhecida como Teorema de Bloch e pode ser aplicada na equação de Kohn-Sham e tem como resultado autofunções que contém as condições periódicas de contorno.

Dessa forma, utilizando o método PW é possível simular sistemas sólidos. Porém esse método apresenta uma limitação, o número de PW necessárias aumenta proporcionalmente com o aumento da caixa de simulação, por exemplo, o tamanho da célula unitária. Além disso, quanto maior o número de elétrons dos átomos de interesse, maior a dificuldade para as ondas planas os descreverem, principalmente aqueles mais próximos do núcleo. Assim, o ideal é que os elétrons de caroço sejam tratados por uma metodologia diferente e os elétrons de valência, que são importantes nas reações químicas, sejam descritos pelas PW.

A descrição dos elétrons de caroço por ondas planas é trabalhosa, pois a função de onda perto do núcleo oscila mais do que distante do mesmo, requerendo

muitas ondas planas para descrevê-la. Para resolver essa questão, há uma metodologia bastante utilizada, chamada de método do pseudopotencial,⁹⁹ que considera uma pseudofunção de onda, que elimina a parte oscilante. A Figura 14 demonstra de forma esquemática como é o comportamento de uma função de onda e sua respectiva pseudofunção de onda.

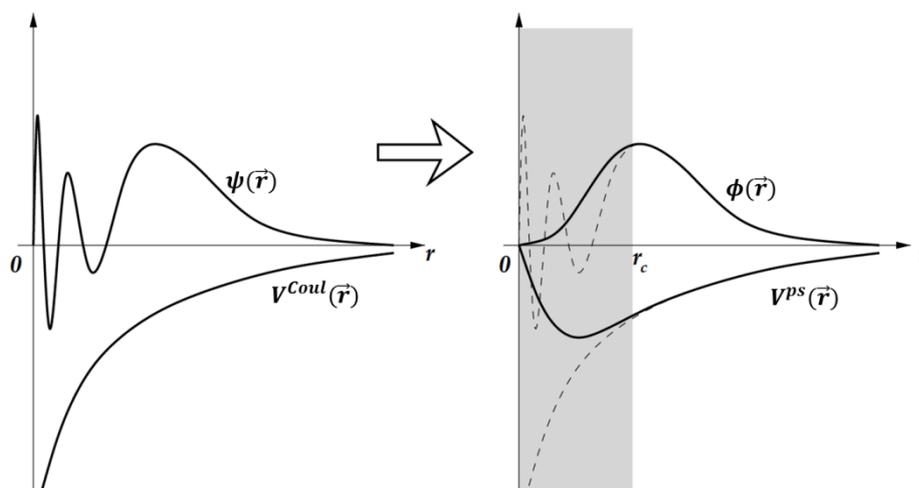


Figura 14. Representação esquemática de uma função real $\psi(\vec{r})$ com potencial externo de Coulomb $V^{Coul}(\vec{r})$, à esquerda; e sua respectiva pseudofunção $\Phi(\vec{r})$ com pseudopotencial $V^{PS}(\vec{r})$, à direita. Retirada do trabalho de Kaxiras, E.⁹⁸

É importante observar que a faixa cinza representa o caroço do átomo, a partir do raio de corte, r_c , o comportamento real e aproximado deve ser semelhante. Apenas a parte do caroço é substituída por uma função mais simples, uma pseudofunção.

2.5 Detalhes computacionais

Para este trabalho, utilizou-se o *software* Quantum Espresso (versão 6.2.1).¹⁰⁰ As imagens deste trabalho foram feitas utilizando o *software* de visualização VESTA (do inglês, *Visualization for Electronic and Structural Analysis*).¹⁰¹

Para as simulações computacionais, empregou-se DFT com potencial de troca e correlação PW91 (Perdew-Wang 91)¹⁰² para as simulações do capítulo 3 e PBE (Perdew, Burke e Ernzerhof)¹⁰³ para as simulações do capítulo 4. Utilizamos ondas planas como funções de base, com as energias de corte definidas caso a caso.

Para os átomos de ferro da calcopirita, o parâmetro de Hubbard (U) foi definido a partir de uma comparação com dados experimentais, a serem explicitados no capítulo 3. Para os demais átomos dos sistemas estudados não foi necessária a inclusão dessa correção, por se tratar de átomos sem elétrons desemparelhados ou átomos envolvidos em moléculas adsorvidas.

Para o tratamento dos elétrons de caroço utilizou-se o pseudopotencial *ultrasoft*.¹⁰⁴ A configuração eletrônica de valência considerada foi: Cu ($3d^{10}4s^14p^0$), Fe ($3s^23p^63d^64s^24p^0$), S ($3s^23p^43d^0$), O ($2s^22p^4$) e H ($1s^1$) para os sistemas envolvendo calcopirita; e Ti ($3s^23p^64s^23d^1$), O ($2s^22p^4$), Ru ($4d^75s^15p^0$) e H ($1s^1$) para os sistemas envolvendo titânia dopada com rutênio.

Para uma revisão mais detalhada da metodologia empregada sugerimos o capítulo de revisão de de Lima, *et al.*¹⁰⁵ e para a metodologia DFT, sugerimos o artigo de revisão de Geerlings *et al.*¹⁰⁶

3 OXIDAÇÃO DA CALCOPIRITA NA PRESENÇA DE AGENTES LIXIVIANTES A BASE DE Fe^{3+} E O_2

3.1 Definição do protocolo de simulação e dos sistemas de interesse

3.1.1 Protocolo de simulação

Como em ciências experimentais, a simulação computacional exige a escolha de condições ideais, visando garantir precisão numérica e, ao mesmo tempo, custo computacional viável. Para o sistema da calcopirita, cinco parâmetros foram otimizados: energia de corte das ondas planas, malha de pontos \mathbf{k} , magnetização do sistema, parâmetro de Hubbard e tamanho do vácuo no modelo de *slab*.

Para a definição da energia de corte e malha de pontos \mathbf{k} , considera-se um intervalo de valores e, para cada um, realiza-se um ciclo autoconsistente – SCF (do inglês, *self consistent field*) para o cálculo da energia total do sistema. A energia total converge para um determinado valor em função do aumento do valor da energia de corte. É escolhida a energia de corte mínima que garante a convergência da energia eletrônica total. Para esse teste, estudou-se a célula unitária da calcopirita que contém 16 átomos.

É necessário considerar um critério de convergência. Para este trabalho, consideramos 1 mRy na diferença de energia total (ΔE_T) calculada utilizando diferentes valores de energia de corte nas ondas planas. Ex.: Caso a ΔE_T de um determinado sistema, calculado usando energia de corte nas ondas planas de 30 e 40 Ry, for menor que 1 mRy (cerca de 0,314 kcal mol⁻¹), assume-se que a convergência na energia de corte foi alcançada. Com isso, ambos os valores fornecem a mesma precisão numérica de simulação computacional e o menor valor (30 Ry) é escolhido por ter menor custo computacional.

As Figuras 15 e 16 apresentam os testes realizados para energia de corte das ondas planas e malha de pontos \mathbf{k} , respectivamente.

Na Figura 15, a convergência na energia de corte das ondas planas ocorre de 30 Ry para 40 Ry. Portanto, o valor de 30 Ry é suficiente e valores maiores podem ser utilizados se o custo computacional não tiver grande aumento. Neste trabalho foram utilizados os valores de 30 Ry e 40 Ry para superfícies com maior e menor

número de átomos, respectivamente, os dados estão apresentados ao final deste tópico na Tabela 5.

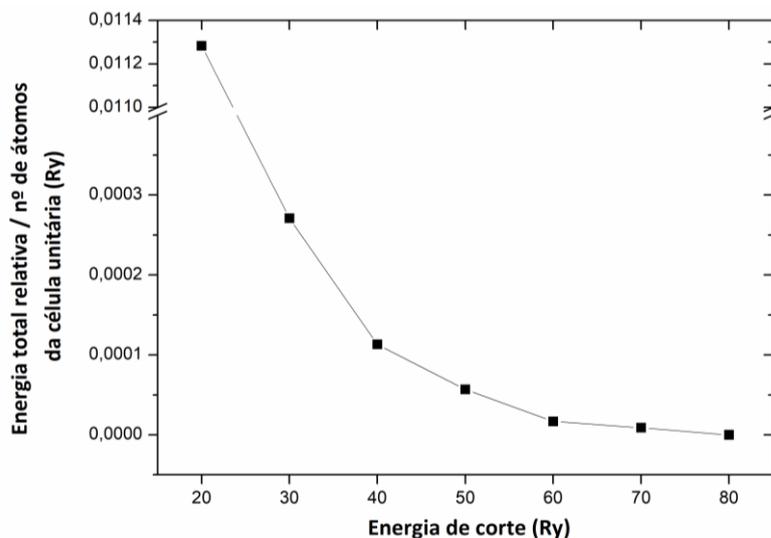


Figura 15. Curva da variação de energia total em função da energia de corte nas ondas planas por célula unitária.

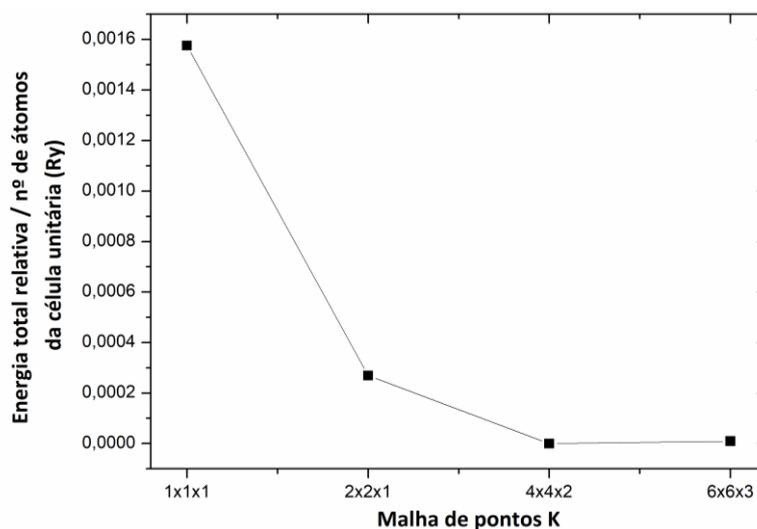


Figura 16. Curva da variação da energia total em função da malha de pontos **k** por célula unitária.

Na Figura 16, observa-se que todos os testes realizados para a malha de pontos **k** estão dentro da precisão pré-estabelecida, portanto qualquer valor escolhido terá exatidão. Neste projeto foram utilizados ponto gama (1x1x1) e a malha 2x2x1 para superfícies com maior e menor número de átomos, respectivamente. O erro na

escolha desse parâmetro traz poucos prejuízos para a descrição estrutural, mas pode trazer grandes prejuízos para a descrição eletrônica. Por esse motivo, é comum elevar a malha de pontos \mathbf{k} para análises eletrônicas, garantindo a confiabilidade dos dados, que estão apresentados ao final deste tópico na Tabela 5.

A calcopirita, como já mostrado no Capítulo 2, é antiferromagnética, a magnetização total é zero.^{26,28} É necessário analisar se o modelo computacional adotado apresenta esse comportamento. Para isso, calcula-se a energia total do sistema variando todas as possibilidades de magnetização, como mostrado na Figura 17.

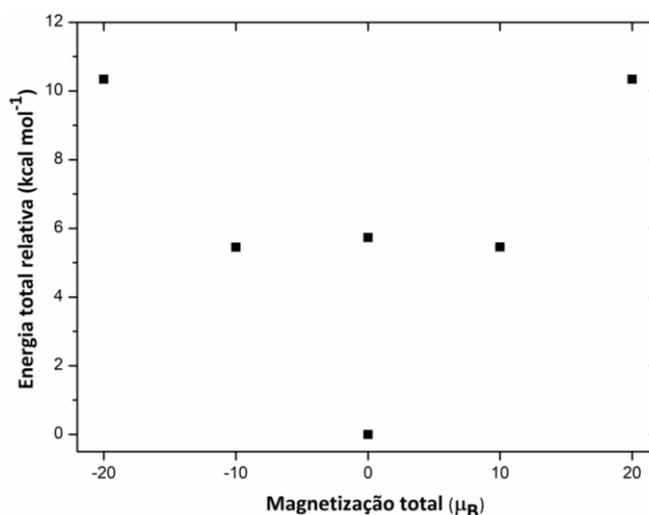


Figura 17. Energia total relativa em função da magnetização total do sistema.

A magnetização total do sistema depende do spin dos elétrons desemparelhados dos quatro átomos de Fe^{3+} da célula unitária em configuração de spin alto. Se todos estiverem na mesma direção, o sistema tem magnetização total de $20 \mu_B$ ($5 \mu_B$ por átomo). No entanto, se houver compensação de spin parcial, o sistema apresentará magnetização total de $10 \mu_B$ (três átomos com $5 \mu_B$ e um átomo com $-5 \mu_B$). A última opção é ter compensação total de spin, magnetização total de $0 \mu_B$ (dois átomos com $5 \mu_B$ e dois átomos com $-5 \mu_B$).

Nota-se que para a magnetização total de $0 \mu_B$, há duas possibilidades, sendo uma 6 kcal mol^{-1} mais estável, que representa a compensação de spin de forma alternada ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) ao longo do parâmetro de rede c , enquanto a mais instável tem compensação contínua ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) ao longo do mesmo parâmetro.

Observa-se que, a estrutura com menor energia é antiferromagnética e possui os quatro átomos de Fe^{3+} em estados de spin alternados, ao longo da direção cristalográfica *c*. Esse resultado corrobora com os dados apresentados no trabalho de Conejeros *et al.*,²⁹ que, baseado em DFT, estudaram todas as possibilidades magnéticas para a calcopirita.

Os parâmetros de Hubbard são utilizados quando há metais de camada aberta com forte correlação entre os elétrons. Como a calcopirita possui átomos de Fe^{3+} com configuração eletrônica $3d^5$ pode ser necessário incluir o parâmetro de Hubbard (U).

A inclusão de U para a calcopirita é recente na literatura, estando presente nos trabalhos posteriores a 2015, majoritariamente.^{22,51,107} Há diversos trabalhos, envolvendo a termodinâmica de processos de relaxação da superfície em que os autores não utilizaram o parâmetro de Hubbard.^{24,48,54,108}

Optamos por incluir o parâmetro U de Hubbard que corrige a interação de Coulomb entre os elétrons nos orbitais *d* do Fe. O objetivo é fazer uma melhor descrição das bandas de valência e de condução com o intuito de melhor descrever as propriedades dos sítios ácidos e básicos na superfície e, conseqüentemente, os processos de adsorção.

Realizou-se testes variando $U = 0, 2, 4, 6$ eV e comparou-se valores experimentais com dados de *band gap*, retirados da análise da densidade de estados eletrônicos – DOS (do inglês, *density of states*), Tabela 3, e com dados estruturais, Tabela 4.

Tabela 3. Dados de *band gap* experimental e teóricos, em eV, com diversos valores do parâmetro de Hubbard (U), em eV.

U	<i>Band gap</i>
0	0,5
2	0,5
4	0,7
6	Sem <i>band gap</i>
Experimental ²⁵	0,5

A precisão do valor de *band gap* é de apenas um algarismo decimal. Maior precisão pode ser obtida por uma simulação das bandas envolvidas no sistema. Essa análise não foi necessária, visto que o dado experimental não tem precisão maior.

Por essas análises, observa-se que não há necessidade de incluir o parâmetro de Hubbard (U) para descrever o *band gap* corretamente. Além disso, valores altos, nas condições escolhidas para este projeto, apresentam maior divergência do *band gap* experimental.

Os parâmetros de Hubbard utilizados de forma equivocada podem alterar significativamente o comportamento do sistema. Nesse caso, um semicondutor pode ser descrito como condutor, quando $U = 6$ eV. Essas correções trazem um empirismo que pode forçar um sistema a estar em um estado eletrônico que não é real.

Considerando a análise estrutural, percebe-se que não há grandes desvios nos comprimentos de ligação e parâmetros de rede e, ainda, ressalta-se que valores de U mais altos apresentam erros relativamente maiores. E para $U = 2$ eV há maior proximidade com os dados experimentais.

Tabela 4. Dados estruturais experimentais e teóricos, em Å, com diversos parâmetros de Hubbard (U), em eV. Entre parênteses o erro de cada resultado comparado ao valor experimental.

U	Distância interatômica			Parâmetros de rede da célula unitária	
	Fe-S	Cu-S	Fe-Cu	a = b	c
0	2,243 (0,059)	2,282 (0,025)	3,706 (0,034)	5,240 (0,049)	10,392 (0,031)
2	2,273 (0,029)	2,284 (0,027)	3,731 (0,009)	5,276 (0,013)	10,464 (0,041)
4	2,315 (0,013)	2,278 (0,021)	3,757 (0,017)	5,313 (0,024)	10,564 (0,141)
6	2,329 (0,027)	2,277 (0,020)	3,767 (0,027)	5,327 (0,038)	10,604 (0,181)
Experimental ¹⁹	2,302	2,257	3,740	5,289	10,423

Após análise criteriosa, e sabendo que a inclusão do parâmetro U em valores de 4 eV ou mais baixos não aumenta significativamente o custo computacional,

escolhemos utilizar o valor de $U = 2$ eV para os átomos de Fe^{3+} da calcopirita em todas as simulações computacionais envolvendo a calcopirita.

As reações descritas nesta tese ocorrem em superfícies. O tópico 3.2 deste trabalho detalhará as particularidades das superfícies escolhidas. No atual tópico, apenas será mostrado como essa superfície é criada utilizando um modelo conhecido como *slab*, Figura 18.

Para simular uma superfície, cria-se um vácuo em uma das direções cristalográficas. Com isso, a periodicidade paralela à superfície é mantida. É importante que esse vácuo seja grande o suficiente para que uma superfície não interaja com ela mesma na célula seguinte, e pequeno o suficiente para viabilizar as simulações de acordo com o custo computacional. Nesse ponto, cabe um esclarecimento. Em metodologias que adotam ondas planas, como a utilizada neste trabalho, as ondas planas são adicionadas em toda a célula de simulação, inclusive na região de vácuo. É diferente do que ocorre em metodologias baseadas em bases localizadas, centradas em átomos. Assim, a região de vácuo impacta o custo computacional do cálculo em métodos baseados em ondas planas e devem ser dimensionadas para ser a menor possível.

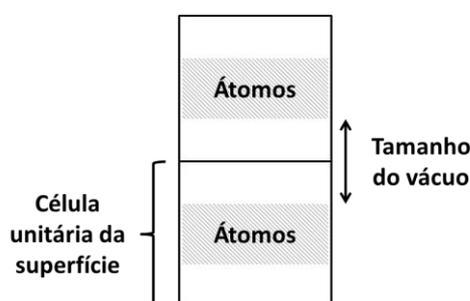


Figura 18. Representação esquemática do modelo de *slab*.

Para essa análise, semelhante à energia de corte, variou-se o tamanho do vácuo em 12, 15, 18 e 20 Å e realizou-se um ciclo autoconsistente para o cálculo da energia total do sistema, Figura 19.

Considerando o parâmetro de convergência de 1 mRy, o vácuo de 12 Å é suficiente para garantir um modelo de superfície efetivo. Assim, utilizou-se 12 Å e 15 Å para superfícies com maior e menor número de átomos, respectivamente.

Com base nos resultados apresentados no t3pico 3.1, a Tabela 5 cont3m os valores ideais escolhidos para todas as simula33es deste projeto. A escolha das superf3cies (001)-S e (112)-S ser3 detalhada no t3pico 3.2.

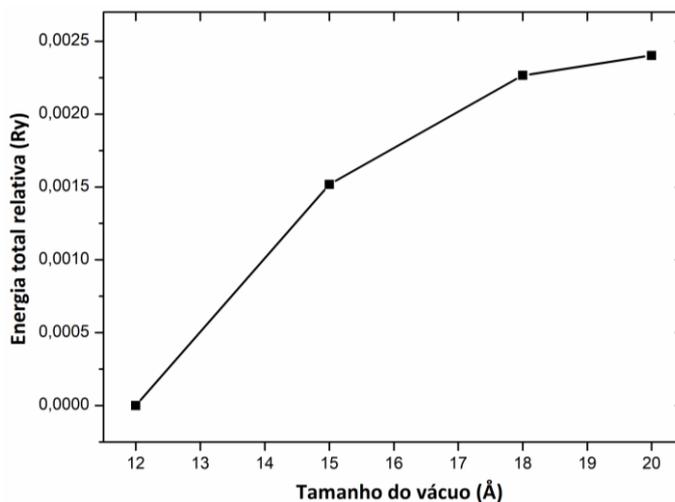


Figura 19. Curva da energia total relativa em fun33o do tamanho do v3cuo na dire33o cristalogr3fica *c*.

Tabela 5. Par3metros de simula33o escolhidos.

Par3metro	Superf3cie	
	(001)-S	(112)-S
Energia de corte das ondas planas	40 Ry	30 Ry
Malha de pontos k *	2x2x1	Ponto <i>gamma</i>
U para Fe ³⁺	2 eV	2 eV
Magnetiza33o	Antiferromagn3tico alternado	Antiferromagn3tico alternado
Tamanho do v3cuo	15 Å	12 Å

*Para an3lises eletr3nicas, a malha de pontos **k** foi elevada para 4x4x2 e 2x2x1 para as superf3cies (001)-S e (112)-S, respectivamente.

3.1.2 Defini33o das superf3cies de estudo

A calcopirita n3o possui plano de clivagem preferencial, de forma que dificulta a defini33o de uma superf3cie de estudo. Como j3 discutido no cap3tulo 1, a superf3cie da calcopirita apresenta v3rios planos com 3ndices de Miller diferentes.^{18,28,43}

O trabalho de Wei *et al.* aponta a superfície (112) como preferencial para a clivagem, por meio de um experimento de difração de raios X.⁵⁵ No entanto, há diversos estudos de reações envolvendo a superfície (001).^{48-50,54,55}

De Oliveira *et al.*²⁴ fizeram um estudo detalhado da relaxação de várias superfícies da calcopirita. A clivagem do sólido gera duas superfícies, uma rica em enxofre e outra rica em metais. Eles demonstraram que há um padrão de relaxação com a tendência de formar dímeros de enxofre nas superfícies ricas em enxofre.

Para aquelas ricas em metais, o enxofre é exposto na relaxação e há formação de uma rede complexa contendo ligações metal-metal. De Lima *et al.*⁵⁴ estudaram a adsorção de moléculas de água nas superfícies ricas em metais, e demonstraram que elas apresentam uma certa hidrofobicidade e menor reatividade em relação a adsorção. Por isso, em nossa proposta de estudo da oxidação da calcopirita, consideramos apenas a superfície rica em enxofre. As direções de clivagem escolhidas, (001)-S e (112)-S, representam uma superfície homogênea e outra do tipo degrau, respectivamente.

As superfícies foram simuladas pelo modelo de *slab* que, por meio do vácuo em uma das direções cristalográficas, faz com que a estrutura não interaja com ela mesma. Por essa mesma razão, é preciso aumentar a área da superfície nas outras duas direções cristalográficas, para que qualquer molécula adsorvida também não tenha interação lateral com a sua réplica. Assim, partindo da célula unitária (16 átomos), criou-se uma estrutura 2x2. As especificações estruturais e representações de ambas as superfícies estão apresentadas na Tabela 6 e Figura 20, respectivamente.

Na Figura 20, todos os átomos representados como esferas são relaxados na estrutura, ou seja, podem mudar sua posição em relação à estrutura inicial da simulação. E todos os átomos representados por traços são mantidos fixos, isso é feito, pois esses átomos mais internos praticamente não contribuem para a reatividade da superfície, e é também uma forma de ser condizente com a estrutura real, já que a estrutura interna é rígida. Além disso, o custo computacional diminui com menos átomos podendo se mover.

Ainda na Figura 20, ressalta-se a formação de ligações entre os átomos de enxofre em ambas as superfícies, com distâncias interatômicas $\approx 2,1 \text{ \AA}$, que são condizentes com o trabalho de de Oliveira e Duarte.⁴⁸ A formação desses dímeros

levam a oxidação desses átomos ($2S^{2-} \rightarrow S_2^{2-} + 2e^-$) e promove a redução dos átomos de Fe^{3+} da calcopirita, que foram observados em análises de densidades de estados obtidas por cálculos teóricos (DFT).²² Partindo da estrutura reconstruída por uma reação de oxirredução, pretende-se auxiliar no entendimento das reações subsequentes, promovidas pelo processo de lixiviação da calcopirita, que também são reações de oxirredução.

Tabela 6. Especificações estruturais das superfícies (001)-S e (112)-S.

	(001)-S	(112)-S
Nº de átomos	64	128
Rede de Bravais	Tetraédrica	Triclínica
Parâmetros de rede	$a = b = 10,688 \text{ \AA}$ $c = 25,625 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = 14,850 \text{ \AA}$ $c = 33,162 \text{ \AA}$ $\alpha = 73,9^\circ$ $\beta = 106,0^\circ$ $\gamma = 119,5^\circ$
Vácuo na direção cristalográfica c	15 \AA	12 \AA

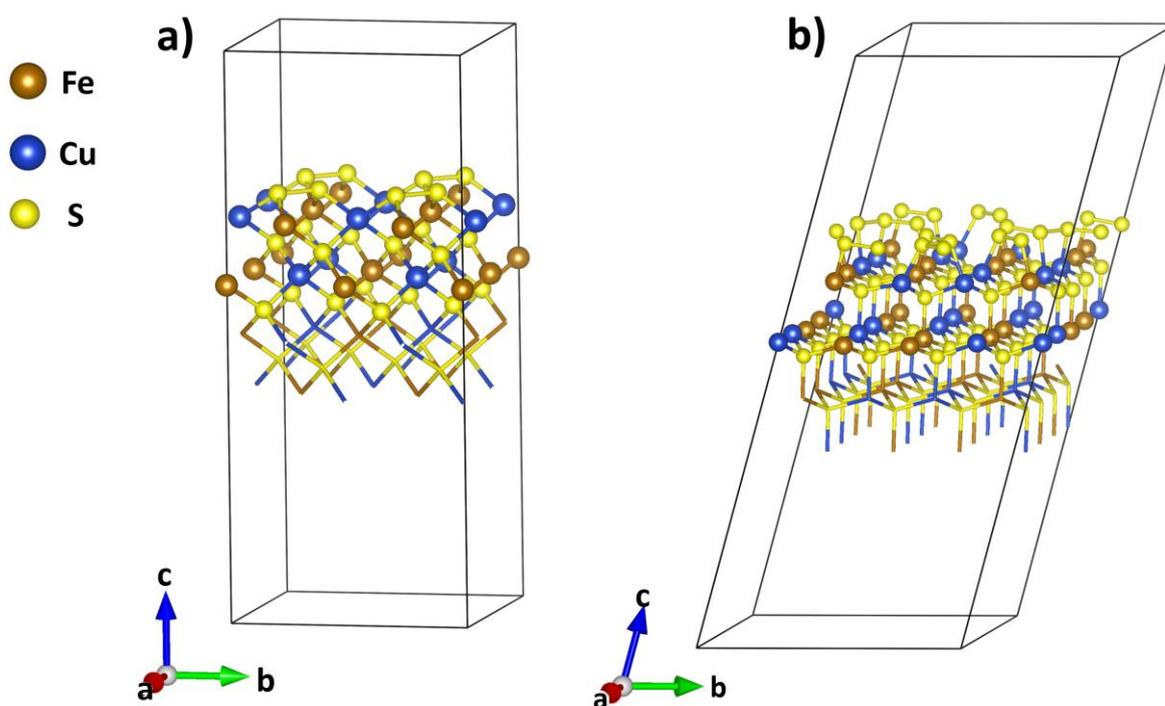


Figura 20. Estruturas otimizadas das superfícies **a)** (001)-S e **b)** (112)-S da calcopirita.

3.1.3 Estudos do agente lixiviante

Um dos agentes lixivantes da calcopirita, de interesse neste projeto, é constituído por espécies que contém o íon Fe^{3+} , que promovem a lixiviação da calcopirita e de outros sulfetos minerais como pirita e arsenopirita.^{33,109} Como a lixiviação ocorre em meio aquoso e ácido é preciso considerar que os íons estão coordenados a moléculas de água.

Considerando a coordenação mais estável para íons de Fe^{3+} com ligantes H_2O , tem-se uma estrutura octaédrica,¹¹⁰ de fórmula $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, spin alto.^{111,112}

A simulação computacional para essa espécie é realizada com o complexo inserido em uma célula unitária com o mesmo tamanho da caixa de simulação das superfícies de interesse. Como a célula unitária é relativamente maior do que o complexo de Fe^{3+} , o cálculo é equivalente ao de uma molécula no vácuo. Além disso, manter o tamanho da caixa faz com que seja gasto o mesmo número de ondas planas na simulação garantindo a consistência dos cálculos. A representação dessa estrutura de simulação é mostrada na Figura 21, considerando a caixa de simulação para a superfície (001)-S. Isso também é feito para (112)-S e para o agente lixiviante O_2 para ambas as superfícies.

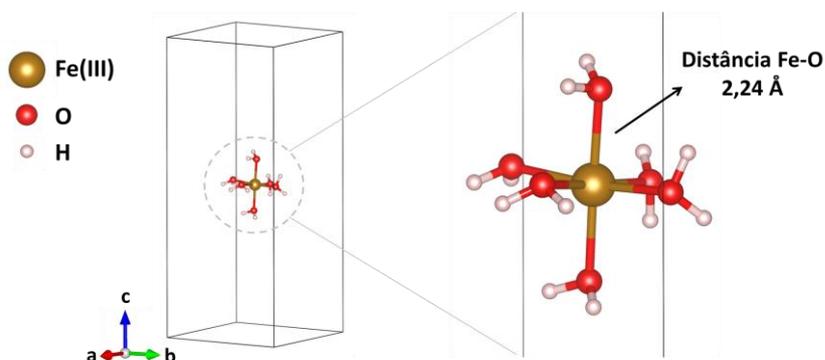


Figura 21. Complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ inserido na caixa de simulação na superfície (001)-S.

Por uma análise de densidade de estados (análogo ao diagrama de orbitais moleculares) é possível confirmar se o modelo apresenta o comportamento eletrônico esperado, Figura 22a. Para interpretá-lo, considera-se todas as densidades de estados anteriores à energia de 0 eV (Energia de Fermi) como ocupadas, e posteriores, desocupadas. Analisando na horizontal, acima e abaixo da linha central

são densidades de estados \uparrow e \downarrow , respectivamente. Para esse resultado, utilizou-se a densidade de estados projetada nos orbitais 3d do íon Fe^{3+} do complexo.

A partir da Figura 22a, é possível perceber que a tendência das curvas segue o comportamento esperado de orbitais t_{2g} e e_g semipreenchidos, Figura 22b.

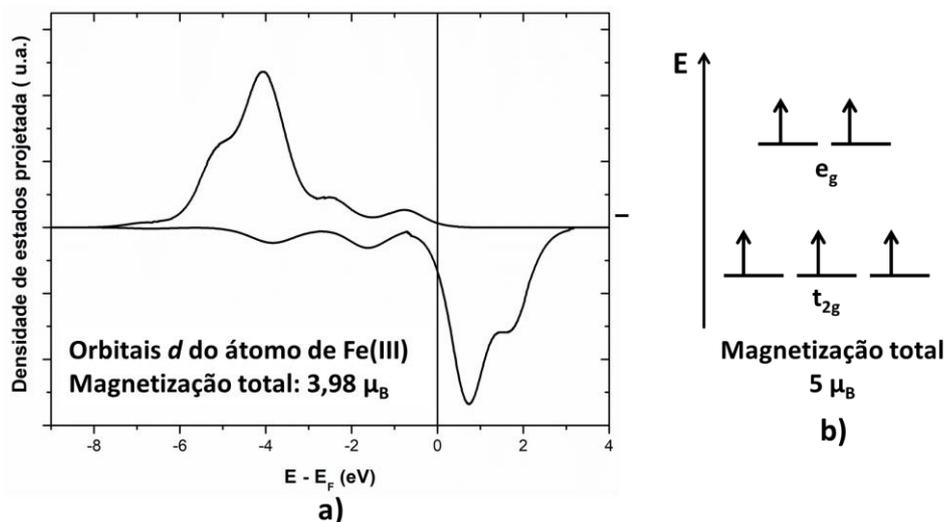


Figura 22. a) Densidade de estados projetada nos orbitais 3d do íon Fe^{3+} do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. **b)** Distribuição eletrônica dos elétrons do íon $\text{Fe}^{3+} - 3d^5$, segundo a Teoria do Campo Cristalino.

Outro fator importante é que o parâmetro de Hubbard não foi utilizado na descrição eletrônica do íon Fe^{3+} . A inclusão desse parâmetro favorece o deslocamento das densidades de estados ocupadas para energias mais altas próximas do nível de Fermi. Com isso, podem ser encontrados valores mais próximos de $5 \mu_B$. Realizando essa possibilidade, percebe-se que condicionar o sistema a ter um *band gap* maior entre as densidades de estados ocupadas e desocupadas faz o complexo se converter em spin baixo. Por essa constatação, optou-se pela não inclusão do parâmetro de Hubbard no complexo adsorvato.

Com relação ao pH, ressalta-se que há uma dependência direta do pH do meio de interesse e a estrutura do complexo. O íon Fe^{3+} sofre hidrólise para formar espécies com diferentes graus de desprotonação.

Lopes *et al.*¹¹³ determinaram o pK_a de cada uma das estruturas possíveis de íons Fe^{3+} em solução aquosa, as principais espécies estão apresentadas na Tabela 7.

A primeira proposta de agente lixiviante surge com o intuito de fazer um trabalho comparativo e complementar ao estudo realizado por Nourmohamadi *et al.*⁵⁶ Neste trabalho, os autores consideraram que apenas o íon Fe^{3+} , sem nenhum ligante coordenado, é adsorvido na superfície da calcopirita. Nós propusemos um modelo químico mais consistente, a espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, na geometria pirâmide de base quadrada, com um sítio de ligação livre para se coordenar no sítio básico da superfície (Figura 23a). É de interesse observar se é favorável que a coordenação ocorra pelo átomo de ferro e se as moléculas de água como ligantes de coordenação, provindos do meio aquoso, influencia no processo de adsorção e conseqüentemente na lixiviação da calcopirita.

O processo de lixiviação da calcopirita ocorre em pH 2. Com base nos valores de pK_a (Tabela 7) é coerente considerar que em pH 2 as espécies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ são as predominantes em solução. Entre os dois complexos, é mais provável que $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ se adsorva na superfície, via átomo de oxigênio do ligante hidroxila, que tem esse sítio livre de ligação (Figura 23b). Assim, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ foi considerado como o segundo agente lixiviante em um dos modelos que serão propostos neste capítulo.

Tabela 7. Valores de pK_a de espécies químicas do íon Fe^{3+} em solução aquosa.^{112,113}

Espécie química	pK_a
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	2,2
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	3,5
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$	6,3
$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$	9,6

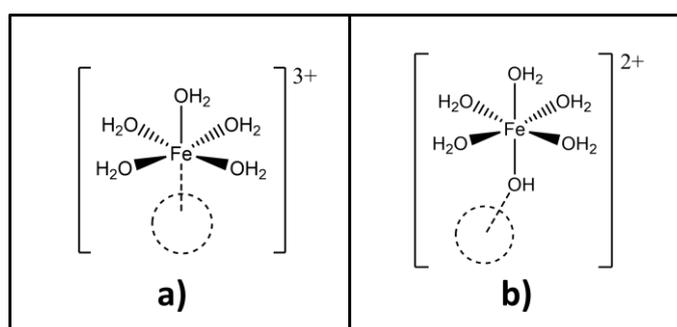


Figura 23. Adsorvatos de interesse **a)** $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ e **b)** $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ com seus respectivos sítios de ligação tracejados.

3.2 Definição de modelos de adsorção

Com as superfícies e seus adsorvatos definidos, propusemos modelos para a adsorção dos complexos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Esses modelos foram escolhidos observando a particularidade de cada adsorvato frente aos possíveis sítios de adsorção.

3.2.1 Modelos de adsorção com carga

3.2.1.1 Adsorção de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ nas superfícies da calcopirita

Considerando a estrutura da superfície da calcopirita terminada em átomos de enxofre, vê-se três opções de sítios de adsorção para o complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, como esquematizado na Figura 24.

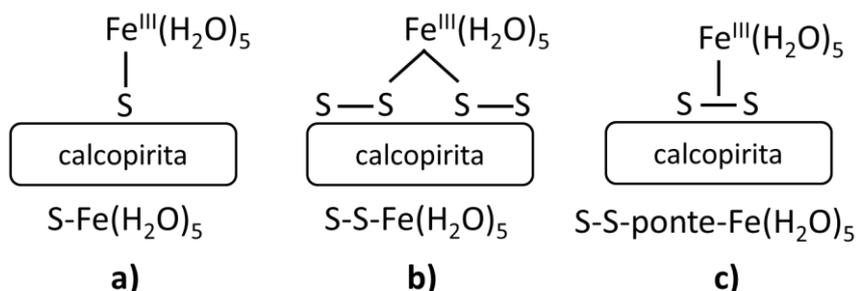


Figura 24. Modelos para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ na superfície da calcopirita **a)** em cima do átomo de enxofre, **b)** entre dois átomos de enxofre que não faz ponte e **c)** entre dois átomos de enxofre de uma ponte de dissulfeto.

Cada uma dessas possibilidades foi analisada fazendo simulações de relaxação e analisando dados estruturais e eletrônicos da estrutura otimizada.

No que se refere aos modelos apresentados nas Figuras 24a e 24b, as estruturas convergidas são semelhantes à do primeiro caso, isto é, o complexo é adsorvido sobre um único átomo de enxofre. As estruturas finais são ilustradas na Figura 25.

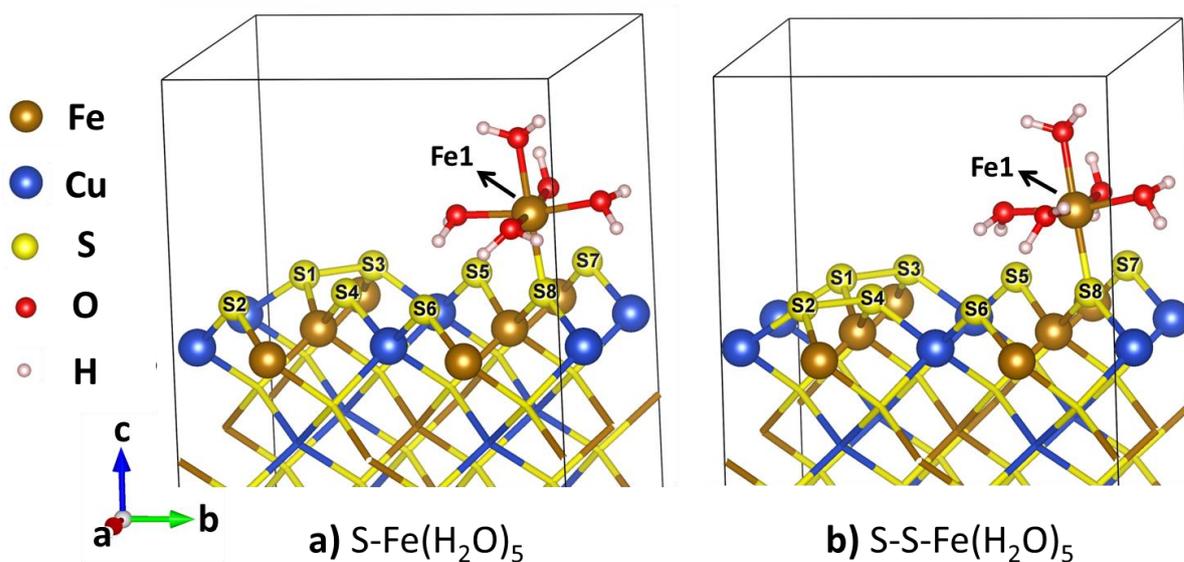


Figura 25. Estruturas otimizadas dos modelos **a)** S-Fe(H₂O)₅ e **b)** S-S-Fe(H₂O)₅ para a superfície (001)-S.

A adsorção é favorecida por interações intermoleculares fortes, do tipo ligação de hidrogênio, entre os átomos de hidrogênio das moléculas de água e os átomos de enxofre da superfície (interação H-S), com distâncias médias de 2,30 Å. Essas interações intermoleculares promovem a quebra de algumas ligações S-S na superfície. As distâncias interatômicas de ambos os modelos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Distâncias interatômicas para os modelos S-Fe(H₂O)₅ e S-S-Fe(H₂O)₅ para a superfície (001)-S, seguindo a nomenclatura da Figura 24.

Átomos	Distância interatômica / Å	
	S-Fe(H ₂ O) ₅	S-S-Fe(H ₂ O) ₅
Fe1-S8	2,24	2,26
S1-S3	2,15	2,17
S2-S4	3,52	2,24
S5-S7	3,50	3,58
S6-S8	3,77	3,69

Analisando os dados da Tabela 8, é visível a semelhança entre as duas estruturas otimizadas. A adsorção, em ambas, ocorre em cima do átomo S8, e as

pontes de dissulfeto S5-S7 e S6-S8 são quebradas. A única diferença entre as estruturas é a ponte de dissulfeto S2-S4 que é quebrada apenas no primeiro modelo.

De acordo com o trabalho de Dutrizac,³⁸ a adsorção do agente lixiviante promove a redução do íon Fe^{3+} para Fe^{2+} do adsorvato. As densidades de estados projetadas – PDOS (do inglês, *projected density of states*) podem auxiliar nessa análise, Figura 26.

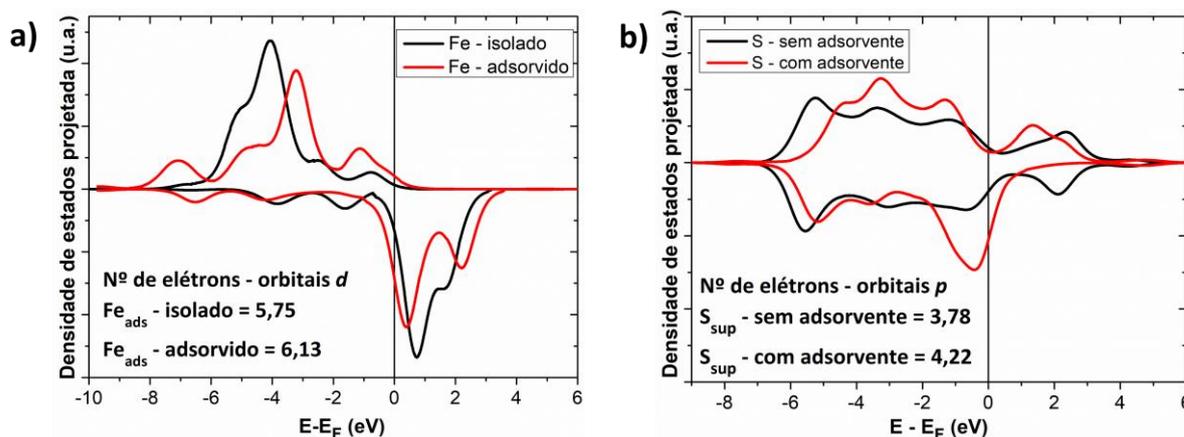


Figura 26. Densidades de estados projetadas **a)** nos orbitais d do átomo Fe_1 (Fe_{ads}) e **b)** nos orbitais p do átomo S_8 (S_{sup}) do modelo $\text{S-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ para a superfície (001)-S. Os gráficos são praticamente idênticos para o modelo $\text{S-S-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$.

A partir da análise do PDOS, nota-se o deslocamento das densidades estados desocupadas para a esquerda, indicando que há mais elétrons no sistema.

A estimativa das cargas de Löwdin auxilia na análise. Essa estimativa é feita fazendo a diferença entre as populações eletrônicas antes e depois da adsorção, diferença de cargas negativas indicam redução e positivas oxidações. A diferença das cargas atômicas de Löwdin indicam uma redução, -0,36 e -0,16 e no átomo de Fe_{ads} e S_{sup} , respectivamente.

Os trabalhos de Wei *et al.*⁵⁵ e de Xiong *et al.*¹¹⁴ preveem a oxidação da calcopirita quando em contato com um agente lixiviante. A redução do adsorvato é condizente, porém não é observada a oxidação do átomo de enxofre. Resultados experimentais mostram enxofre elementar como produto, sugerindo a oxidação dos átomos de enxofre.^{32,45,115}

Para o modelo da Figura 24c, a convergência da estrutura é diferente das demais, como mostrada na Figura 27. A adsorção acontece entre dois átomos de

enxofre, que, anteriormente, faziam uma ponte de dissulfeto, mas ela é quebrada após a coordenação do íon Fe^{3+} . Para que essa coordenação seja favorável, o adsorvato perde dois ligantes H_2O e é estável em uma geometria pirâmide de base quadrada.

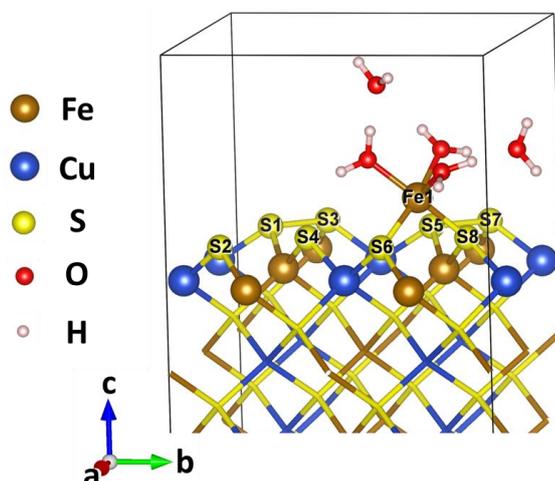


Figura 27. Estrutura convergida do modelo S-S-ponte- $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ para a superfície (001)-S. Estrutura inicial de simulação pode ser consultada no Apêndice 1 – Figura Aa.

Espera-se que o íon Fe^{3+} tenha no máximo 6 ligantes, pois é um íon pequeno (raio iônico $\approx 0,55 \text{ \AA}$),^{116,117} justificando a perda de uma molécula de água. Propomos que a segunda molécula de água é perdida por uma necessidade de rearranjo espacial da estrutura. Os íons S^{2-} da superfície são volumosos (raio iônico $\approx 1,84 \text{ \AA}$)^{116,117} e fazem um ângulo de $96,1^\circ$ com o íon Fe^{3+} . Dessa forma, as moléculas de água se aproximam em um ângulo de $80,1^\circ$ com o íon Fe^{3+} . Todo esse reajuste da estrutura favorece um complexo com um ligante a menos, da forma como foi mostrada na Figura 27. Na Tabela 9 são apresentados os dados estruturais para esse modelo.

Com base nos dados da Tabela 9, observa-se que coordenação do íon Fe^{3+} com ambos os átomos de enxofre ocorre, e a ponte de dissulfeto se quebra. Apenas mais uma ponte de dissulfeto é quebrada (S2-S4) já que há menor número de moléculas de água fazendo interações intermoleculares com a superfície.

Apesar da estrutura diferente dos outros modelos propostos, a mesma tendência de redução de ambos os átomos é observada pela análise eletrônica dos gráficos de PDOS (Apêndice 2 – Figura E). Pela análise da diferença das cargas de Löwdin, após a adsorção, há a redução no átomo de Fe_{ads} em $-0,43 e$. Para os átomos de S_{sup} não são observadas alterações significativas.

Tabela 9. Distâncias interatômicas, em Å, para o modelo S-S-ponte-Fe(H₂O)₅ na superfície (001)-S seguindo a nomenclatura da Figura 24.

Átomos	Distância interatômica / Å
Fe1-S8	2,22
Fe1-S6	2,21
S1-S3	2,18
S2-S4	3,39
S5-S7	2,21
S6-S8	3,30

No intuito de fazer uma comparação quantitativa, as energias de adsorção relativas foram estimadas para cada modelo (Tabela 10), seguindo a reação (3.1). As energias de adsorção absolutas apresentam problemas metodológicos. Há a hipótese de que a presença de cargas esteja superestimando as energias de adsorção, uma limitação do modelo, já que as cargas são replicadas nas suas imagens, o que exige um tratamento específico para o caso de modelos de *slab* de difícil aplicação. Os detalhes metodológicos serão discutidos no tópico 3.2.1.3.



Tabela 10. Energias de adsorção relativas, ΔE_{ads} , em kcal mol⁻¹, para a adsorção do complexo [Fe(H₂O)₅]³⁺ na superfície (001)-S.

Modelo	ΔE_{ads}
S-Fe(H ₂ O) ₅	+29,9
S-S-Fe(H ₂ O) ₅	+15,4
S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅	0,0

Com base na Tabela 10, é evidente a maior estabilidade do modelo S-S-ponte-Fe(H₂O)₅, que foi considerado ponto zero. Em termos de número de ligações não há diferença, são formadas duas ligações com átomos de enxofre e quebradas duas ligações com moléculas de água. Porém, essa maior estabilidade pode estar

associada às interações intermoleculares fortes (distância H-O \approx 1,56 Å) entre as moléculas de água que saíram do complexo e àquelas que continuam coordenadas.

Para os modelos S-Fe(H₂O)₅ e S-S-Fe(H₂O)₅, praticamente não há diferença estrutural. Porém, quando se compara a energia de ambos, há diferença de aproximadamente 15 kcal mol⁻¹. Dados da literatura¹¹⁶ mostram que a energia de ligação da molécula S₂(g) é de 101,65 kcal mol⁻¹. Na superfície temos o S₂²⁻, em que os orbitais π^* estão parcialmente preenchidos, enfraquecendo a ligação química. Além disso, essa espécie está adsorvida em sítios de cobre e ferro. Por isso, a diferença de energia entre as duas estruturas se deve predominantemente a quebra da ligação S-S da superfície da calcopirita no modelo S-Fe(H₂O)₅.

Para a superfície (112)-S, todos os modelos convergiram para estruturas parecidas, como mostrada na Figura 28.

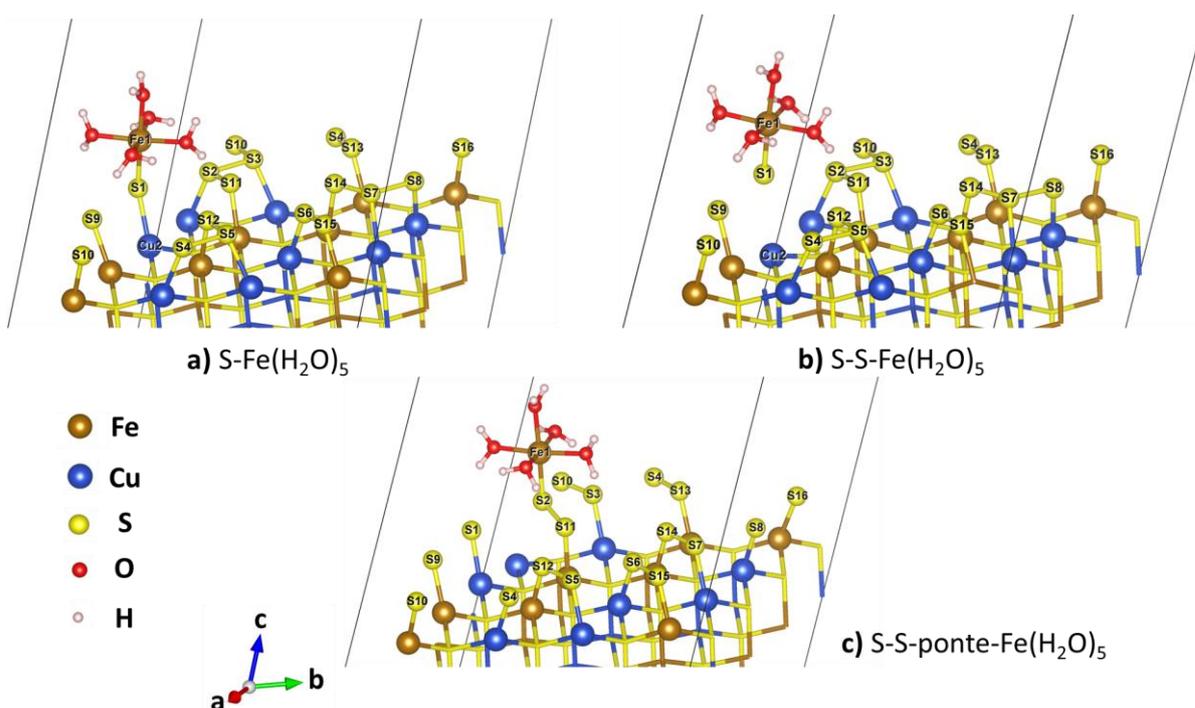


Figura 28. Estruturas otimizadas dos modelos a) S-Fe(H₂O)₅, b) S-S-Fe(H₂O)₅ e c) S-S-ponte-Fe(H₂O)₅ para a superfície (112)-S.

Há diferenças sutis entre as estruturas. Os modelos das Figuras 28a e 28b possuem apenas como diferença a distância entre os átomos S1-Cu2, Tabela 11. Para o segundo caso é possível afirmar que a ligação se quebrou.

No modelo da Figura 28c, o número de ligações entre átomos de enxofre é menor quando comparado aos outros modelos e a adsorção ocorre no átomo S2, Tabela 11. Mas é importante notar que os átomos S1 e S2 são cristalograficamente iguais, portanto, não haverá variações energéticas associadas a essa diferença.

Tabela 11. Distâncias interatômicas, em Å, para os modelos S-Fe(H₂O)₅, S-S-Fe(H₂O)₅ e S-S-ponte-Fe(H₂O)₅ da superfície (112)-S, seguindo a nomenclatura da Figura 26.

Átomos	Distância interatômica		
	S-Fe(H ₂ O) ₅	S-S-Fe(H ₂ O) ₅	S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅
Fe1-S1	2,27	2,22	-
Fe1-S2	-	-	2,22
S1-S16*	2,10	2,08	2,05
S2-S3**	2,21	2,24	3,28
S1-Cu2	2,47	3,29	-

*As ligações S2-S11, S3-S10, S4-S13, S5-S12, S6-S15, S7-S14, S8-S9 têm distâncias praticamente iguais à ligação S1-S16.

** As ligações S4-S5 e S7-S8 têm distâncias praticamente iguais à ligação S2-S3.

É interessante observar que para a superfície (001)-S há a presença de apenas o dímero S₂, enquanto para a superfície (112)-S observa-se a presença de conglomerados maiores, como S₄. A formação de polissulfetos é prevista na literatura, sendo que há evidências em dados de XPS,⁴⁷ XANES¹¹⁸ e simulações computacionais (DFT).¹¹⁹ A presença de polissulfetos, como mencionado na introdução, é uma das possíveis causas da baixa velocidade do processo de lixiviação da calcopirita.⁴¹

Pela análise dos dados de PDOS, observa-se a redução do íon Fe³⁺ em todos os modelos, Figura 29. Há uma importante observação nos gráficos da Figura 29, pelo trabalho de Harris e Komornicki,¹¹¹ a configuração eletrônica do átomo de Fe³⁺, no complexo [Fe(H₂O)₆]³⁺, é de spin alto. Nas simulações realizadas para a superfície (112)-S a configuração observada é de spin baixo, magnetização total de 0,76 μ_B para o complexo isolado, e de 0,06 μ_B para o complexo adsorvido do modelo da Figura 29a.

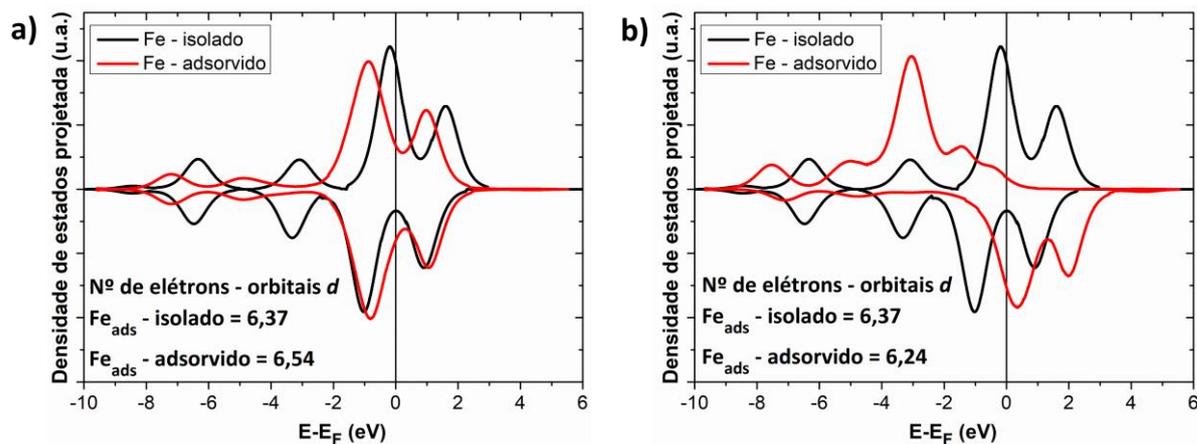


Figura 29. Densidades de estados projetadas nos orbitais d do átomo Fe_1 (Fe_{ads}) adsorvido na superfície (112)-S. **a)** do modelo $\text{S-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ e **b)** no modelo $\text{S-S-ponte-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$. O gráfico para o modelo $\text{S-S-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ é equivalente ao do $\text{S-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$.

O gráfico da Figura 29b mostra que o íon Fe^{3+} passa a ser spin alto quando se adsorve na superfície e não é reduzido, diferente do íon Fe^{3+} da Figura 29a.

Foram realizadas diversas tentativas metodológicas para que o complexo fosse descrito apenas na configuração eletrônica spin alto, porém não obtivemos sucesso. Desta forma, não foi possível garantir que o estado fundamental eletrônico foi alcançado na descrição do adsorvato na superfície (112)-S.

As densidades de estados projetadas sobre os orbitais p dos átomos de enxofre são bastante semelhantes aos mostrados para a superfície (001)-S, Figura 26. Novamente, observa-se redução nos átomos de enxofre para todos os modelos, contrariando dados da literatura^{32,45,115} e indicando para um possível problema metodológico.

As cargas de Löwdin foram estimadas e analisadas. O átomo Fe_1 (Fe_{ads}) sofre redução de $-0,30$ e para os modelos $\text{S-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ e $\text{S-S-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$. Para o modelo $\text{S-S-ponte-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ não são observadas alterações significativas que possam indicar a redução do átomo de Fe_{ads} .

Utilizando as energias totais simuladas, calcula-se as energias de adsorção relativas, Tabela 12, com base na reação descrita pela equação (3.2).

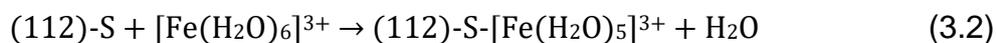


Tabela 12. Energias de adsorção relativas, ΔE_{ads} , em kcal mol⁻¹, para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ na superfície (112)-S.

Modelo	ΔE_{ads}
S-Fe(H ₂ O) ₅	0,0
S-S-Fe(H ₂ O) ₅	1,5
S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅	18,0

Os modelos S-Fe(H₂O)₅ e S-S-Fe(H₂O)₅ praticamente não apresentaram diferenças estruturais, e são energeticamente equivalentes. E para o modelo S-S-ponte-Fe(H₂O)₅, tem-se a quebra de um maior número de ligações entre átomos de enxofre, o que explica sua maior energia de adsorção.

3.2.1.2 Adsorção de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ na superfície da calcopirita

Considerando a estrutura da superfície da calcopirita terminada em átomos de enxofre, vê-se dois sítios de adsorção possíveis para o complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, como especificadas na Figura 30. O sítio de adsorção sobre o cobre não foi explorado, pois o trabalho de Xiong *et al.*¹¹⁴ mostra que essa adsorção é menos favorável do que os sítios de enxofre e ferro.

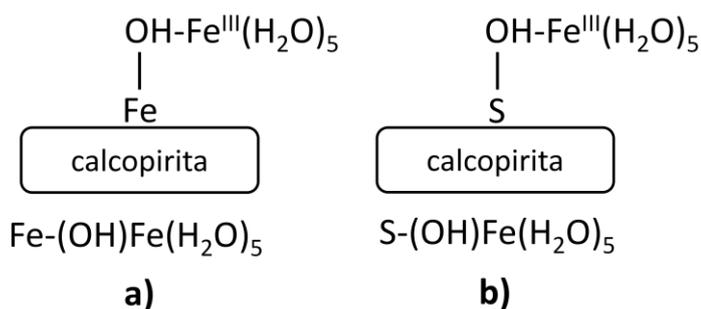


Figura 30. Modelos para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ **a)** em cima de um átomo de ferro e **b)** em cima de um átomo de enxofre; da superfície da calcopirita.

Cada uma dessas possibilidades foi analisada fazendo simulações de relaxação e analisando dados estruturais e eletrônicos da estrutura otimizada.

As estruturas otimizadas mostram a formação de uma ligação entre o átomo de oxigênio do ligante hidroxila (O5) e o átomo de ferro da calcopirita (Fe2). O mesmo

não ocorre com a tentativa de coordenação ao átomo de enxofre da calcopirita, como mostrado na Figura 31.

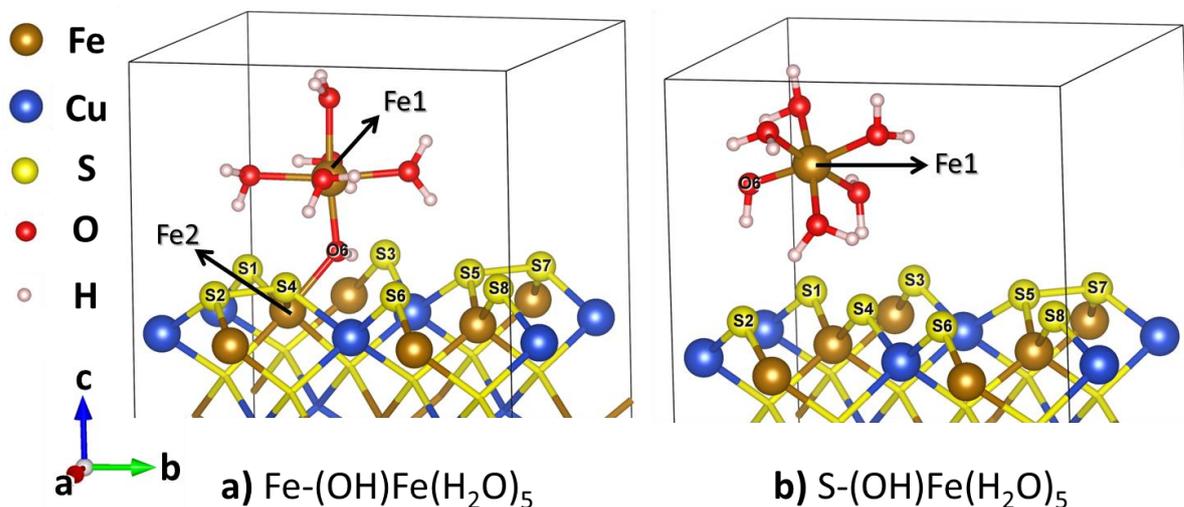


Figura 31. Estruturas otimizadas dos modelos **a)** $\text{Fe}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ e **b)** $\text{S}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ para a superfície (001)-S.

No modelo da Figura 31a, a adsorção promove a quebra de duas ligações de dissulfeto (S1-S3 e S6-S8) por interações intermoleculares do tipo H-S, com distância interatômicas médias de 2,18 Å.

Para o modelo da Figura 31b, a adsorção química não ocorre e o complexo adsorvato é mantido próximo à superfície apenas por interações intermoleculares do tipo H-S, que promovem a quebra de três ligações de dissulfeto (S1-S3, S2-S4 e S6-S8). A estrutura inicial de simulação pode ser consultada no Apêndice 1 – Figura Ab.

Considerando a teoria de ácidos e bases de Lewis, a interação ácido-base entre O-Fe é maior do que para O-S, justificando a preferência na adsorção. O íon Fe^{3+} é um ácido de Lewis melhor do que o íon S^{2-} .

Os dados contidos na Tabela 13 auxiliam na análise estrutural de cada modelo. A distância entre o íon Fe^{3+} do complexo e seu respectivo ligante hidroxila (Fe1-O6) é maior no modelo em que a adsorção acontece, indicando o enfraquecimento dessa ligação.

Para o modelo $\text{S}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$, a tentativa de adsorção foi entre os átomos S4-O6. Pelos dados da Tabela 13, confirma-se que adsorção não ocorre.

No intuito de observar a transferência de densidade eletrônica no processo de adsorção, fez-se análise dos dados de PDOS, Figura 32.

Tabela 13. Distâncias interatômicas para os modelos Fe-(OH)Fe(H₂O)₅ e S-(OH)Fe(H₂O)₅ da superfície (001)-S, seguindo a nomenclatura da Figura 28.

Átomos	Distância interatômica / Å	
	Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅	S-(OH)Fe(H ₂ O) ₅
Fe1-O6	2,01	1,84
Fe2-O6	2,09	-
S4-O6	-	4,42
S1-S3	4,06	3,03
S2-S4	2,14	3,56
S5-S7	2,24	2,10
S6-S8	3,12	3,29

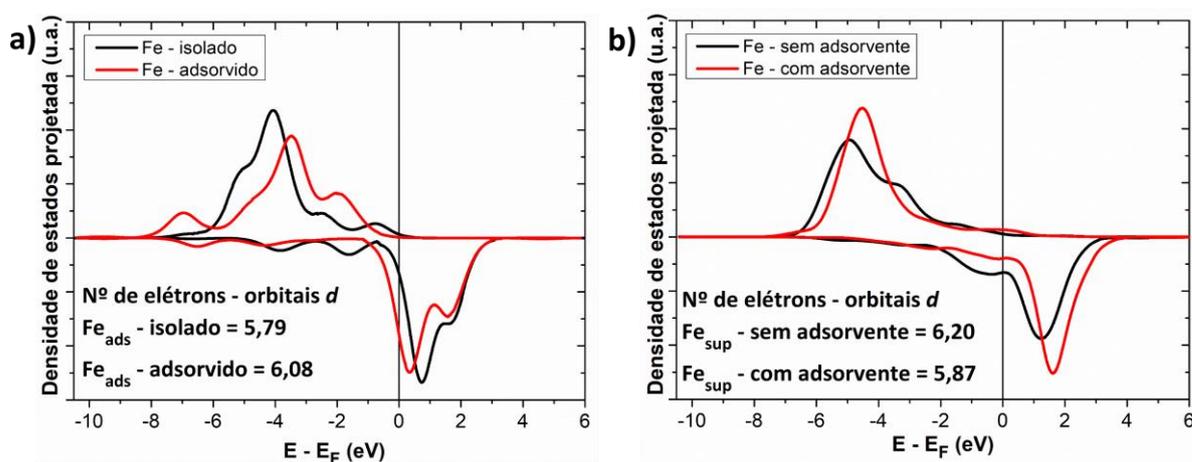


Figura 32. Densidade de estados projetada nos orbitais *d* do átomo **a)** Fe1 do adsorvato (Fe_{ads}) e **b)** Fe2 (Fe_{sup}) do modelo Fe-(OH)Fe(H₂O)₅ da superfície (001)-S.

A análise de PDOS também foi realizada para o átomo de ferro do adsorvato (Fe_{ads}), Figura 32a, e observa-se a redução do íon Fe³⁺ em função da oxidação do Fe2 da superfície. Como esperado pelos dados experimentais,^{37,38} o íon Fe³⁺ lixiviante sofre redução promovendo a oxidação da calcopirita.

Na Figura 32b, é observado um deslocamento das densidades de estados para a direita, indicando a perda de elétrons. É preciso lembrar que de acordo com os estudos de De Oliveira *et al.*,²⁴ com a formação do dímero de S₂²⁻ na superfície, durante sua reconstrução, os átomos de ferro são reduzidos a Fe²⁺. O que os

resultados da Figura 32b sugerem é a oxidação do átomo de ferro (Fe_{sup}) novamente a Fe^{3+} na presença do lixiviante.

A partir da estimativa das cargas de Löwdin, observa-se a redução do átomo Fe_{ads} em -0,29 e, condizente com o resultado do PDOS (-0,29). O átomo Fe_{sup} não apresenta mudanças significativas, variação de 0,06 e, valor menor do que o obtido no PDOS (0,33), Figura 32b, mas ainda sugerindo a tendência de oxidação.

Para a comparação quantitativa fez-se o cálculo das energias de adsorção relativas, Tabela 14, com base na reação descrita pela equação (3.3).

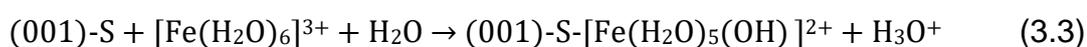


Tabela 14. Energias de adsorção relativas, para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{3+}$ na superfície (001)-S.

Modelo	$\Delta E_{\text{ads}} / \text{kcal mol}^{-1}$
Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅	0,0
S-(OH)Fe(H ₂ O) ₅	29,4

As energias de adsorção relativas mostram que a adsorção do complexo ao átomo de ferro da superfície é preferível a apenas o complexo manter interações intermoleculares com os átomos de enxofre.

Resultados semelhantes aos da superfície (001)-S são encontrados para (112)-S, como mostrado no Apêndice 2 desta tese.

3.2.1.3 Limitações dos modelos de adsorção com carga

Os modelos propostos trazem resultados interessantes quanto à reconstrução estrutural do sistema com a presença do adsorvato e sua redução, porém falha nas análises quantitativas.

Foi objetivo deste trabalho comparar os dois modelos (adsorvendo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$) a fim de identificar qual mecanismo de oxidação é preferencial no processo de lixiviação da calcopirita. No entanto, como mostrado nos resultados de ΔE_{ads} , apenas foi feita uma comparação relativa, considerando a estrutura mais estável como ponto zero, e as outras em relação a essa.

A escolha de apresentar os resultados relativos foi necessária, pois os resultados absolutos são muito distantes de uma energia de ligação, como mostrado na Tabela 15, que reúne todas as energias eletrônicas de adsorção de todos os modelos apresentados neste tópico.

Tabela 15. Energias de adsorção, para ambas as superfícies e seus respectivos modelos.

Superfície	Modelo	$\Delta E_{\text{ads}} / \text{kcal mol}^{-1}$
(001)-S	S-Fe(H ₂ O) ₅	-614,4
	S-S-Fe(H ₂ O) ₅	-628,9
	S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅	-644,3
	Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅	-439,5
	S-(OH)Fe(H ₂ O) ₅	-410,1
(112)-S	S-Fe(H ₂ O) ₅	-633,0
	S-S-Fe(H ₂ O) ₅	-631,5
	S-S-ponte-Fe(H ₂ O) ₅	-615,0
	Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅	-443,1
	S-(OH)Fe(H ₂ O) ₅	-437,7

O trabalho de de Lima *et al.*⁵⁴ mostra que a energia de adsorção de água na superfície (001)-S da calcopirita é entre -13 a -23 kcal mol⁻¹, dependendo do sítio em que a molécula se adsorve. Esses valores devem ser comparados aos dados da Tabela 15, e com isso observa-se que as energias de adsorção estão claramente superestimadas. Certamente, esse problema se deve ao modelo químico utilizado que apresenta carga líquida. Uma solução ou sólido sempre apresenta carga zero. A adsorção de uma espécie carregada é sempre acompanhada de um contra-íon que é adsorvido na superfície também ou encontra-se fisicamente próximo da superfície. Um modelo completo que leve em conta todos estes efeitos envolveria a introdução de um modelo para descrever o pH e a dupla camada iônica que se forma na interface sólido-líquido. Mesmo que todos estes efeitos sejam desprezados, ainda existe o problema de fazer cálculo de um sistema que utiliza condições de limite periódico. A carga em uma célula unitária é reproduzida em suas imagens, o que leva ao cálculo das interações eletrostáticas divergir. Para evitar este problema, geralmente, utiliza-se algum modelo que atenua estas cargas de forma a permitir que o cálculo da

estrutura eletrônica convirja e que propriedades estruturais sejam calculadas. No *software* utilizado (Quantum Espresso), o modelo de Jellium foi utilizado para permitir a realização dos cálculos. No entanto, há relatos na literatura de falhas nesse modelo que influenciam a descrição eletrônica do sistema.^{120,121} Se essa neutralização não é eficiente, cria-se um dipolo permanente artificial entre a célula unitária e sua imagem cristalográfica, Figura 33.

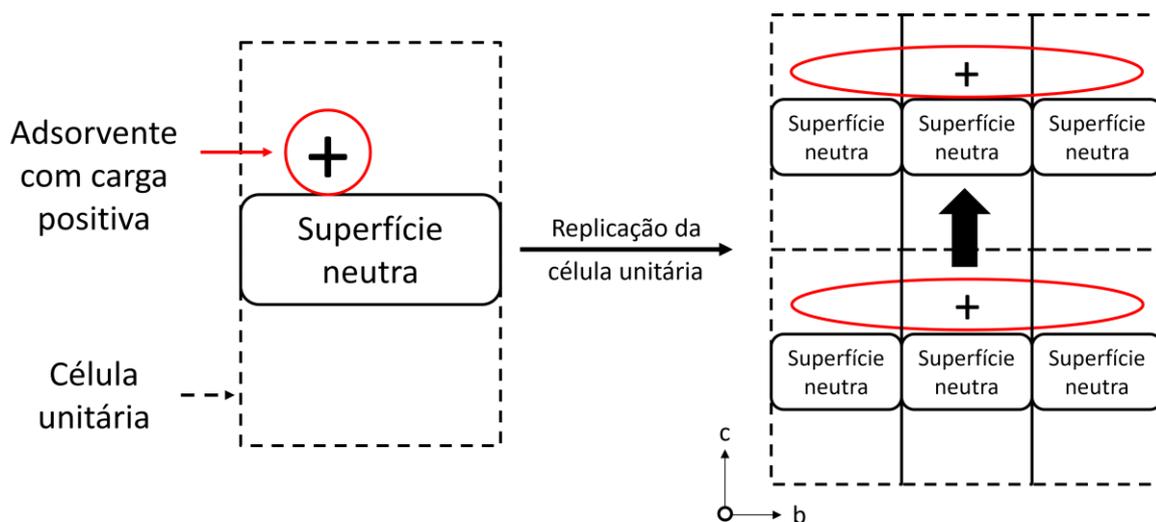


Figura 33. Representação ilustrativa do dipolo permanente ocasionado pela falha na neutralização da carga sob a superfície.

No entanto, observa-se que o cálculo da energia eletrônica é fortemente afetado por esta técnica. Uma forma de constatar esse problema é observar as energias de adsorção com o ligante com carga 3+ e comparar com o de carga 2+. O sistema com carga menor apresenta valores menos superestimados.

Além disso, os efeitos de solvatação foram completamente desprezados nesta abordagem. Conforme mostrado pelas reações (3.1), (3.2) e (3.3), uma espécie molecular carregada é adsorvida em uma superfície estendida. Logo a perda da energia de solvatação é praticamente inevitável. Um modelo neutro permite também minimizar o efeito de solvatação.

1.3.2 Modelos de adsorção neutros

Com o intuito de solucionar os problemas metodológicos de sistemas com cargas, propõem-se dois modelos com sistemas neutros.

3.2.2.1 Inclusão de íons cloreto

A primeira proposta de neutralização do sistema é a inclusão de íons Cl^- na célula unitária de interesse. Na Figura 34, duas possíveis formas de inclusão são apresentadas.

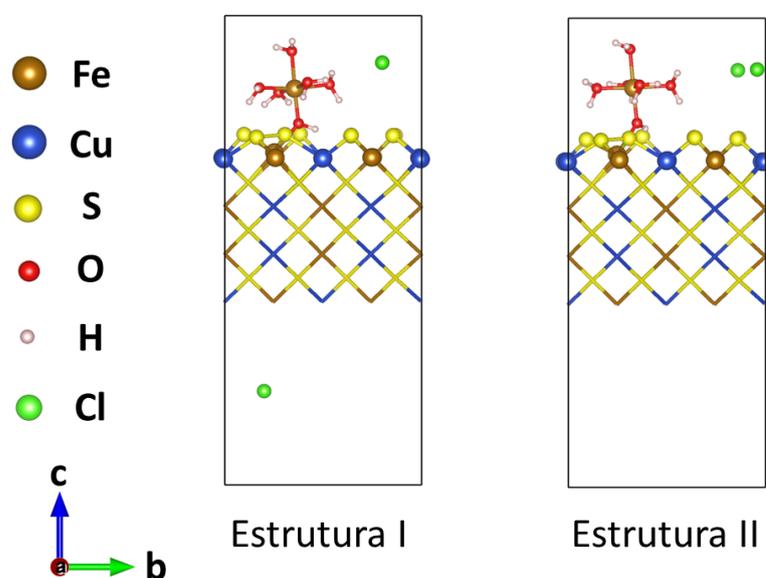
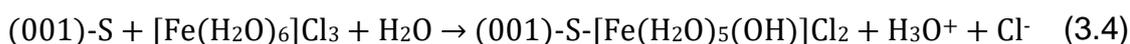


Figura 34. Estruturas otimizadas para os modelos neutralizados por íons cloreto.

A neutralização do sistema foi aplicada apenas no modelo $\text{Fe}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ na superfície (001)-S para averiguar a eficácia da inclusão dos íons. A partir das estruturas convergidas, calculou-se a energia eletrônica de adsorção, Tabela 16, seguindo a reação descrita na equação (3.4).



Apesar dos modelos serem neutros, pela análise das energias de adsorção observou-se que o modelo não é adequado.

Do ponto de vista químico, íons possuem interações eletrostáticas e são de longo alcance. Por isso, a presença de íons Cl^- promove uma série de interações

inexistentes em um sistema real, como por exemplo, interação com outro íon Cl^- , com o adsorvato e com a superfície. Além disso, apesar da célula unitária de simulação estar neutra, os íons Cl^- estão distantes da superfície, fazendo com que existam cargas negativas permanentes, e, portanto, segue criando um dipolo permanente quando a célula unitária é replicada em todas as direções cristalográficas.

Tabela 16. Energias de adsorção, para as estruturas I e II do modelo $\text{Fe}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2$.

Modelo	$\Delta E_{\text{ads}} / \text{kcal mol}^{-1}$
Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅ Cl ₂ Estrutura I	-584,6
Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅ Cl ₂ Estrutura II	-597,9

Uma tentativa para contornar as cargas pontuais negativas foi adsorver os íons Cl^- na superfície da calcopirita. Porém, essa adsorção promoveu reconstrução da superfície por uma série de interações inexistentes no processo real.

Assim, modelos de neutralização do sistema por meio de inclusão de íons cloreto foram abandonados.

3.2.2.2 Adsorção de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$ nas superfícies da calcopirita

A segunda proposta de neutralização do sistema foi desprotonar moléculas de água coordenadas ao íon Fe^{3+} até que o adsorvato esteja neutro.

Partindo do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, é necessário que ocorram três desprotonações, para que se obtenha o complexo neutro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$. No entanto, dados do trabalho de de Abreu *et al.*, por cálculos teóricos (DFT),¹¹² mostram que a espécie com seis ligantes não é estável no pH em que é formado, (pH = 6,3). O que ocorre é a perda de uma molécula de água dando origem ao complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$, em uma geometria bipirâmide trigonal. Assim, essa espécie foi considerada para o modelo neutro de adsorção, Figura 35.

A neutralização do sistema foi aplicada em ambas as superfícies e estão apresentadas no tópico 3.3.1 deste trabalho.

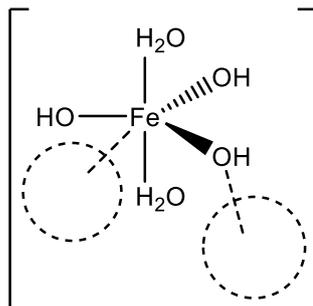


Figura 35. Adsorvato de interesse, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$, com seu respectivo sítio de adsorção tracejado.

1.3 Adsorção de íons de Fe^{3+} e O_2 como agentes lixiviantes

A partir da análise dos modelos propostos no tópico 3.2, os modelos neutros apresentaram resultados quimicamente mais coerentes e, portanto, foram escolhidos para os estudos de adsorção.

Foram simulados dois dos principais agentes lixiviantes da calcopirita, íons Fe^{3+} e O_2 ,^{30,34–38} com o objetivo de contribuir para o entendimento químico da adsorção dessas espécies e compará-las.

3.3.1 Adsorção de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$

Para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$, diversos sítios da superfície da calcopirita foram explorados, como mostrado pela Figura 36. A estrutura **1.1** refere-se à adsorção bidentada por meio do átomo de enxofre da superfície e o átomo de ferro do adsorvato ($\text{S}_{\text{sup}}\text{-Fe}_{\text{ads}}$) e entre o átomo de oxigênio do grupo hidroxila com o átomo de ferro da superfície ($\text{O}_{\text{ads}}\text{-Fe}_{\text{sup}}$). A estrutura **1.2**, também, refere-se à adsorção bidentada, porém com a formação de duas ligações entre os átomos de oxigênio de grupos hidroxila com átomos de enxofre e ferro da superfície ($\text{S}_{\text{sup}}\text{-O}_{\text{ads}}$ e $\text{Fe}_{\text{sup}}\text{-O}_{\text{ads}}$). As estruturas **1.3** e **1.4**, referem-se às adsorções monodentadas do tipo $\text{S}_{\text{sup}}\text{-O}_{\text{ads}}$ e $\text{Fe}_{\text{sup}}\text{-O}_{\text{ads}}$, respectivamente.

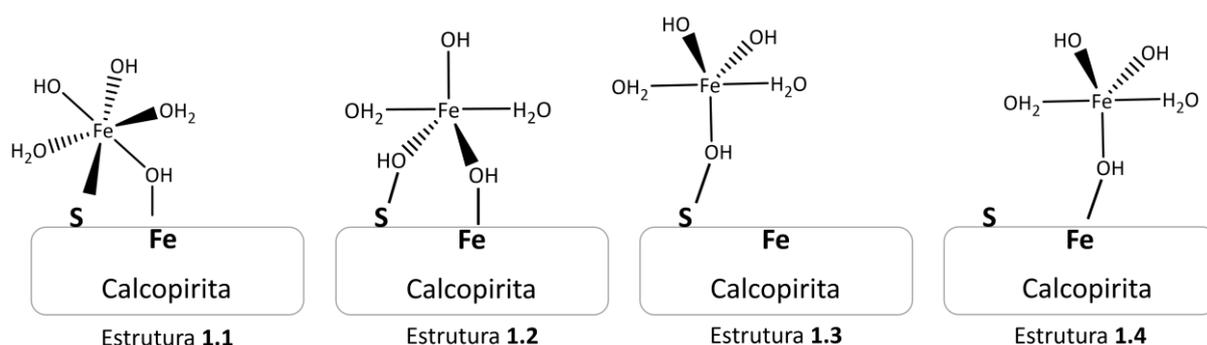


Figura 36. Esquema ilustrativo da proposta inicial de adsorção da espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$ na superfície da calcopirita.

Sítios de adsorção envolvendo os átomos de cobre são ácidos de Lewis mais fracos do que sítios de ferro, e resultados teóricos do trabalho de Xiong *et al.*¹¹⁴ mostram que adsorções sobre o átomo de cobre são menos favoráveis, sendo mais

energética em 23 kcal mol^{-1} . Por essa razão esses sítios não foram considerados nos modelos.

Com base nos resultados dos modelos estudados, nossos cálculos indicam que a adsorção preferencial na superfície (001)-S da calcopirita é por meio do modo bidentado da estrutura **1.1**, com distâncias de ligação $2,47$ e $2,02 \text{ \AA}$ para $S_{\text{sup}}\text{-Fe}_{\text{ads}}$ e $O_{\text{ads}}\text{-Fe}_{\text{sup}}$, respectivamente, Figura 37a. A energia de adsorção (ΔE_{ads}) estimada é de $-18,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

A estrutura proposta nos modelos **1.2** e **1.4**, na superfície (001)-S, converge de maneira semelhante ao modelo **1.1**, indicando uma preferência pela formação da ligação $S_{\text{sup}}\text{-Fe}_{\text{ads}}$ em vez de $S_{\text{sup}}\text{-O}_{\text{ads}}$. Essa preferência pode ser explicada pela maior diferença de carga entre S_{sup} e Fe_{ads} , bem como pelo caráter polarizante mais elevado de Fe_{ads} , o qual interage com maior eficácia com a região polarizável do S_{sup} . As distâncias de ligação são semelhantes, como mostradas pelas Figuras 37b e 37d. As ΔE_{ads} , Tabela 17, mostram que as estruturas são menos estáveis do que a estrutura **1.1**, com variações de, no máximo, 8 kcal mol^{-1} . Como são formadas as mesmas ligações, a estabilidade maior da estrutura **1.1** se deve ao maior número de interações intermoleculares entre as moléculas de água do adsorvato e os átomos de enxofre da superfície.

A estrutura proposta em **1.3** não é favorável a se formar na superfície (001)-S, Figura 37c. Apesar das diversas tentativas, não foi encontrada um mínimo na superfície de energia potencial. Isso sugere que a adsorção química não é favorável, tendo apenas uma adsorção física promovida por interações intermoleculares, entre os átomos de hidrogênio das moléculas de água do adsorvato e os átomos de enxofre da superfície, em distâncias de interação de $2,46$ e $2,02 \text{ \AA}$. A estrutura inicial de simulação pode ser consultada no Apêndice 1 – Figura Ba.

Tendo como base a estrutura mais estável, modelo **1.1** (Figura 37a), realizamos a análise eletrônica por meio das densidades de estados projetadas sob os átomos envolvidos nas adsorções em questão, $S_{\text{sup}}\text{-Fe}_{\text{ads}}$ (Figura 38) e $O_{\text{ads}}\text{-Fe}_{\text{sup}}$ (Figura 39).

Os deslocamentos observados nos gráficos da Figura 38 são indicativos da oxidação do átomo de enxofre promovida pela redução do átomo de Fe^{3+} do adsorvato.

O gráfico da Figura 39 indica a oxidação do átomo de ferro da superfície. É importante lembrar que a calcopirita enquanto *bulk* possui átomos de Fe^{3+} , como

detalhado no capítulo 1 deste trabalho.¹⁸ Com a clivagem da estrutura, os átomos de ferro da superfície reduzem para Fe^{2+} .²⁴ Por fim, nesse resultado que apresentamos, Figura 39, o átomo de ferro envolvido na adsorção do agente lixiviante tem a tendência de oxidar novamente.

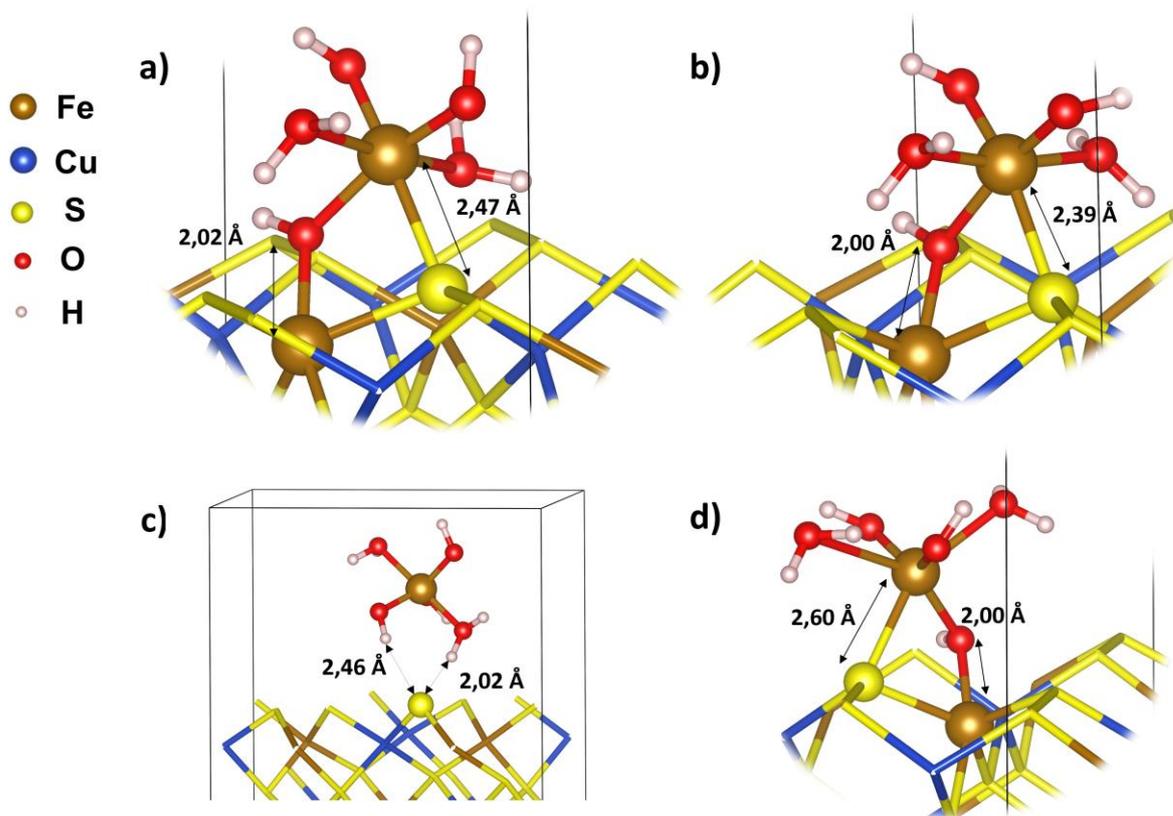


Figura 37. Estruturas otimizadas dos modelos a) 1.1, b) 1.2, c) 1.3 e d) 1.4 de adsorção da espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$ na superfície (001)-S da calcopirita.

As cargas de Löwdin dos átomos envolvidos na adsorção foram estimadas em +0,14 e -0,26 e para os átomos da ligação $\text{S}_{\text{sup}}\text{-Fe}_{\text{ads}}$, respectivamente e +0,13 e para o átomo de Fe_{sup} , respectivamente. Esses dados corroboram com a análise do PDOS apresentados.

Vários trabalhos da literatura^{32,55,56} sugerem que a oxidação da calcopirita é majoritariamente por meio dos átomos de enxofre, porém a oxidação do ferro é uma etapa importante neste mecanismo como sugerido por dos Santos *et al.*⁶⁰ em seu trabalho de oxidação da pirita. Em nosso estudo, a oxidação também pode ocorrer pelos átomos de ferro, como indica a análise da Figura 39.

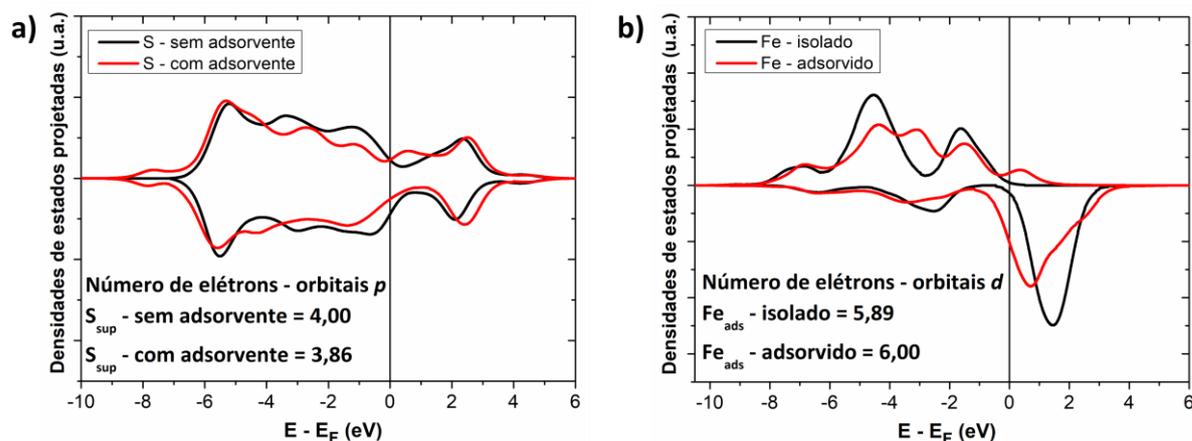


Figura 38. Densidades de estados projetadas nos orbitais **a)** p do átomo de enxofre da superfície (S_{sup}) e **b)** d do átomo de ferro do adsorvato (Fe_{ads}) na superfície (001)-S da calcopirita.

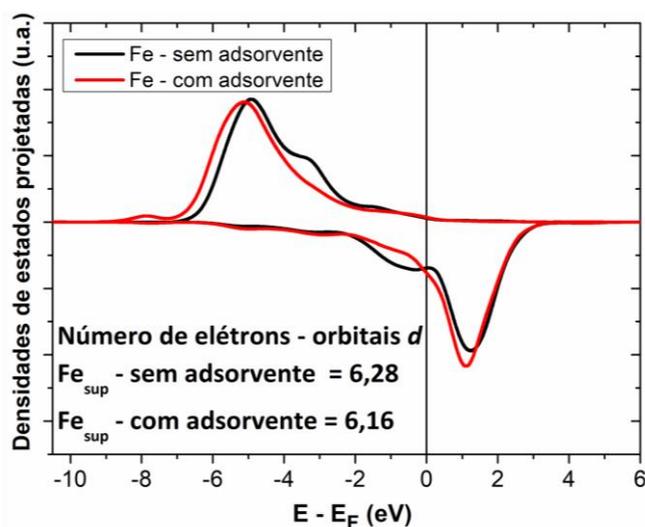


Figura 39. Densidades de estados projetadas nos orbitais d do átomo de ferro (Fe_{sup}) na superfície (001)-S da calcopirita.

Na adsorção da molécula $[Fe(H_2O)_2(OH)_3]$ na superfície (112)-S da calcopirita, o modelo proposto em 1.1 mostra a formação das duas ligações $S_{sup}-Fe_{ads}$ e $O_{ads}-Fe_{sup}$, com distâncias de ligação 2,32 e 2,05 Å, respectivamente, Figura 40a. A energia de adsorção estimada (ΔE_{ads}) foi de $-11,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, Tabela 17.

O outro modelo bidentado, descrito por 1.2, converge para a estrutura inicial proposta em 1.4, monodentada, formando apenas a ligação entre os átomos de oxigênio do adsorvato com o ferro da superfície ($O_{ads}-Fe_{sup}$), com distância de ligação

2,04 Å, Figura 40b, e ΔE_{ads} estimada em $-13,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, Tabela 17. A convergência desta estrutura mostra que interações intermoleculares, entre átomos de hidrogênio dos ligantes hidróxido e aqua com átomos de enxofre da superfície, são mais favoráveis do que a formação da ligação $S_{\text{sup}}\text{-Fe}_{\text{ads}}$. Esse modelo é o mais estável dentre todos os que foram estudados na superfície (112)-S da calcopirita com o adsorvato $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$.

A estrutura **1.3**, assim como no modelo da superfície (001)-S, não adsorve, fazendo apenas interações intermoleculares com a calcopirita, Figura 40c. Esses resultados confirmam a tendência de que a ligação $O_{\text{ads}}\text{-S}_{\text{sup}}$ não se forme, independente da superfície, favorecendo interações intermoleculares do tipo H-S. A estrutura inicial pode ser consultada no Apêndice 1 – Figura Bb.

A estrutura **1.4** converge de forma similar ao proposto como estrutura inicial em **1.1**, ou seja, a formação de duas ligações do tipo $S_{\text{sup}}\text{-Fe}_{\text{ads}}$ e $O_{\text{ads}}\text{-Fe}_{\text{sup}}$, com distância de ligação 3,03 e 2,03 Å, respectivamente, Figura 40d, e ΔE_{ads} de $-4,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, Tabela 17. A diferença entre as estruturas observadas nas Figuras 40a (**1.1**) e 40d (**1.4**) é que, no primeiro caso, os átomos de enxofre e ferro envolvidos na adsorção estão ligados entre si e no segundo caso estão ligados a átomos diferentes. O primeiro caso permite que o adsorvato esteja mais próximo da superfície promovendo um número maior de interações intermoleculares do tipo H-S, quando comparado com a outra estrutura. Isso influencia na energia de adsorção, tendo uma estrutura mais estável em aproximadamente 7 kcal mol^{-1} .

O estudo da parte eletrônica foi realizado para o modelo mais estável, **1.2** (Figura 40b), com base na análise dos gráficos das densidades de estados projetadas sobre os orbitais dos átomos envolvidos na adsorção, Figura 41. O que se observa é que não há mudanças significativas nos números de elétrons antes e depois da adsorção, o que é forte indicativo de que a calcopirita não oxida, e, portanto, não envolve uma reação de oxirredução. A diferença das cargas de Löwdin simuladas confirma este dado, apresentando variação de cargas próximas de zero.

Na Tabela 17 apresentamos todos os dados de energia de adsorção, a fim de que possam ser comparados.

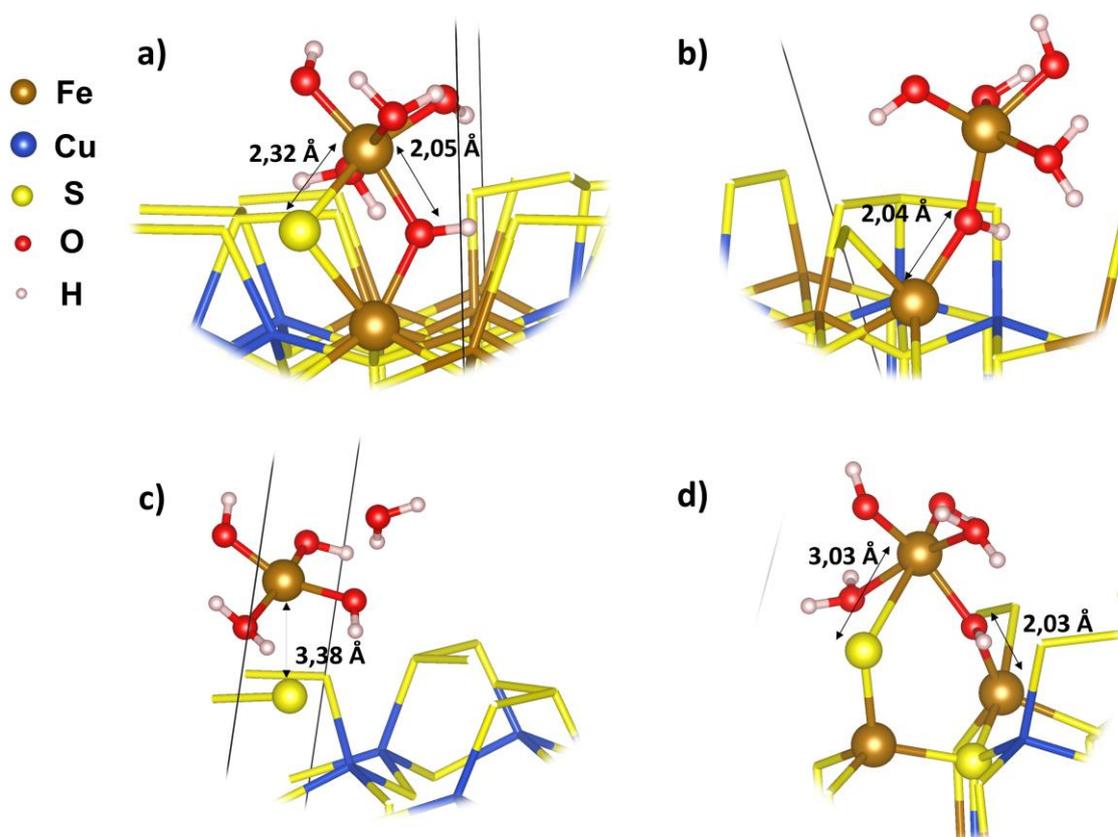


Figura 40. Estruturas otimizadas dos modelos **a)** 1.1, **b)** 1.2, **c)** 1.3 e **d)** 1.4 de adsorção da espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$ na superfície (112)-S da calcopirita.

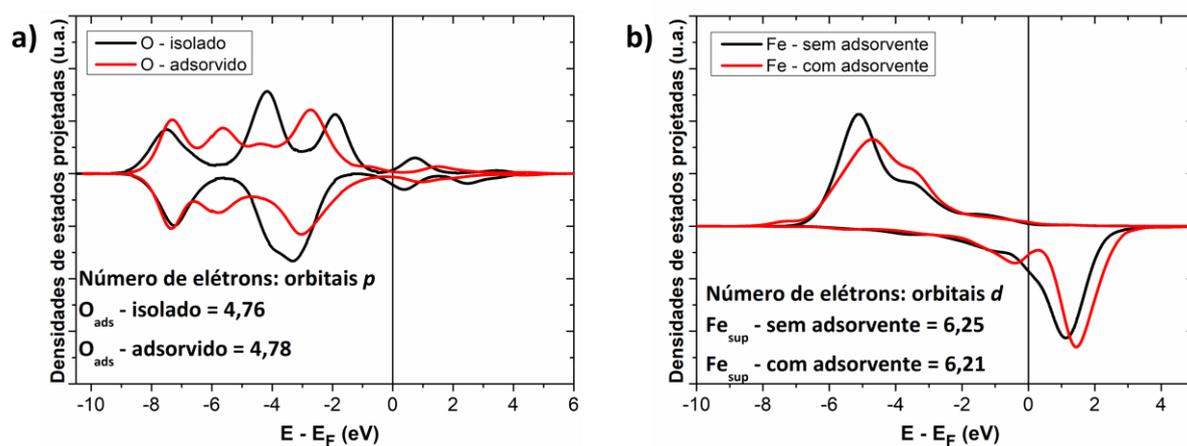


Figura 41. Densidades de estados projetadas nos orbitais **a)** p do átomo de oxigênio do adsorvato (O_{ads}) e **b)** d do átomo de ferro da superfície (Fe_{sup}) na superfície (112)-S da calcopirita.

Tabela 17. Dados de estrutura otimizada e energia eletrônica adsorção, em kcal mol⁻¹, da espécie [Fe(H₂O)₂(OH)₃] para cada estrutura em cada superfície estudada.

Estrutura inicial	Estrutura otimizada	ΔE_{ads} superfície (001)-S	ΔE_{ads} superfície (112)-S
1.1	1.1	-18,8	-11,4
1.2	1.1 (001) 1.4 (112)	-12,0	-13,3
1.3	Não adsorve		
1.4	1.1	-10,0	-4,0

Comparando as superfícies e todos os modelos, com base na Tabela 17, o modelo mais estável é a estrutura bidentada, com a formação de duas ligações do tipo S_{sup}-Fe_{ads} e O_{ads}-Fe_{sup}, proposta pelo modelo 1.1, na superfície (001)-S da calcopirita. É ainda possível indicar a superfície (001)-S como mais reativa frente a (112)-S da calcopirita, com exceção do modelo 1.2 em que as ΔE_{ads} são próximas, podendo ser consideradas equivalentes por estar dentro do erro numérico das simulações (≈ 4 kcal mol⁻¹).

É interessante notar que considerar íons hidratados pode trazer resultados diferentes da literatura. Nourmohamadi *et al.*⁵⁶ realizaram um estudo, por DFT, da adsorção do íon Fe³⁺ livre na superfície (001)-S da calcopirita e mostrou que adsorção ocorre em cima do átomo de enxofre. No entanto, nos nossos resultados são observadas duas ligações sendo formadas entre o agente lixiviante e a superfície. A redução do íon Fe³⁺ é, também, observada, porém em um ambiente químico mais coerente com o real.

O trabalho de Nourmohamadi *et al.*⁵⁶ estima a energia de adsorção de -305 kcal mol⁻¹, valor bem mais elevado do que os resultados que apresentamos na Tabela 17, e incoerente com a formação de uma ligação de Fe-S, ≈ -77 kcal mol⁻¹.¹¹⁶ A simplicidade do modelo utilizado por Nourmohamadi *et al.* negligencia a especiação química do íons Fe³⁺ em solução, a energia de adsorção sendo tão negativa mostra um potencial eletrostático artificial criado pelo íon Fe³⁺, inexistente em um ambiente químico real. Dessa forma, os resultados de energias de adsorção que apresentamos neste trabalho são mais coerentes dando maior confiabilidade na comparação entre os modelos propostos.

3.3.2 Adsorção de O₂

Na Figura 42, apresentamos todos os sítios de adsorção da molécula de O₂ explorados na superfície da calcopirita. Foram consideradas adsorções sobre o átomo de ferro, de forma paralela dissociativa, **2.1**, e vertical não dissociativa, **2.2**. O mesmo foi investigado sobre o átomo de enxofre, paralelo dissociativo, **2.3**, e vertical não dissociativo, **2.4**. A possibilidade de formar duas ligações por meio de uma ponte também foi considerada, uma delas entre os átomos de enxofre e ferro da superfície, **2.5**, formando a espécie S_{sup}-O-O-Fe_{sup}, e outra entre átomos de enxofre da superfície, **2.6**, formando a espécie S_{sup}-O-O-S_{sup}.

Assim como nos modelos de adsorção do complexo de ferro, não foi considerado a adsorção sobre o átomo de cobre, por ser um sítio ácido de Lewis mais fraco do que o sítio de ferro e devido aos resultados do trabalho de Wei *et al.*⁵⁵ que mostram que a adsorção de O₂ na calcopirita é 23 kcal mol⁻¹ mais energética sobre o átomo de cobre.

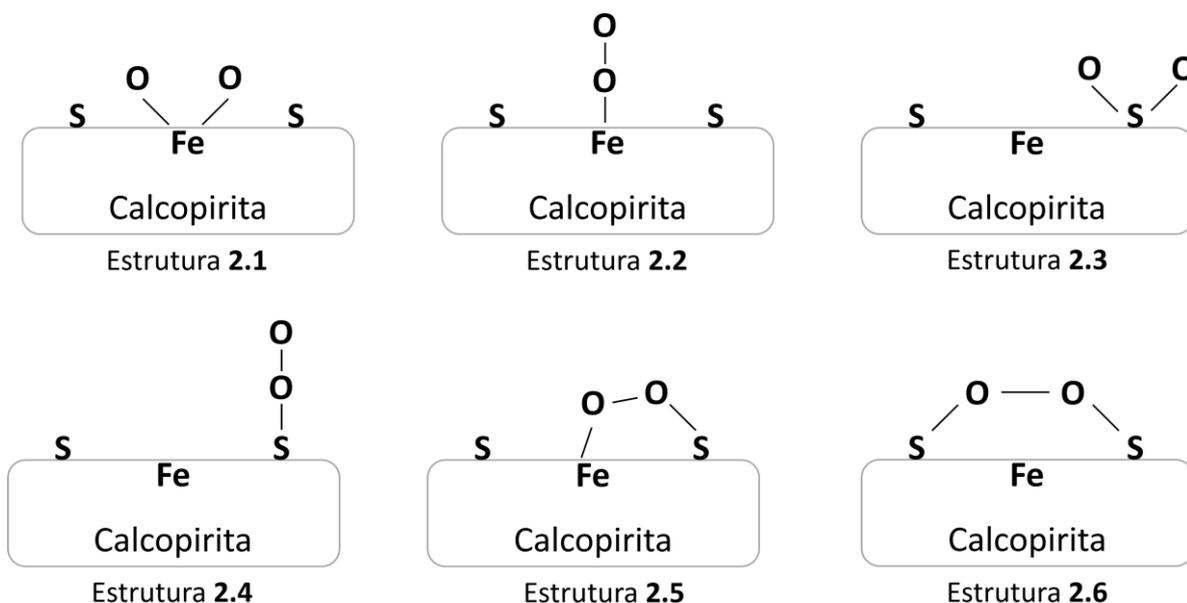


Figura 42. Esquema ilustrativo da proposta inicial de adsorção da espécie O₂ na superfície da calcopirita.

Na superfície (001)-S da calcopirita, as propostas **2.1** e **2.5**, Figura 43a, convergem para estruturas praticamente idênticas entre si e iguais ao modelo **2.5**, com a formação das ligações O-Fe e O-S, com comprimentos de ligação 1,93 e 1,50 Å, respectivamente. A adsorção promove a quebra da ligação O-O (3,57 Å), não

prevista na estrutura inicial, mas o trabalho de Wei *et al.* mostra que estruturas dissociativas são mais favoráveis.⁵⁵ Há ainda a formação de uma ligação S-O (1,58 Å), que forma a espécie S-O-Fe, também observada na estrutura **2.3** na Figura 43c. A energia de adsorção, ΔE_{ads} , estimada foi de, aproximadamente, $-54 \text{ kcal mol}^{-1}$, para ambos os modelos, confirmando sua equivalência.

As adsorções verticais, expressadas nos modelos **2.2** e **2.4**, não são favoráveis, sendo que a molécula de O_2 não adsorve na superfície e não se mantém próxima por meio de interações intermoleculares. Logo, essas são formas de adsorção improváveis na superfície (001)-S, Figura 43b e 43d. As estruturas iniciais de simulação podem ser consultadas no Apêndice 1 – Figuras Ca e Cb.

O modo de adsorção proposto pelo modelo **2.3**, Figura 43c mostra a formação de duas ligações do tipo O-S, com comprimentos de ligação de 1,47 e 1,54 Å, e a formação de uma ligação entre o átomo de oxigênio do adsorvato com o ferro da superfície, O-Fe, com comprimento de ligação de 1,93 Å. Essa ligação também é vista na Figura 43a, sugerindo que a oxidação do átomo de enxofre favorece a formação da ligação O-Fe e a quebra da ligação S-Fe. A ΔE_{ads} foi estimada em $-76,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, modelo mais estável entre todos que propusemos para a superfície (001)-S. Esse modo de adsorção é também calculado como mais favorável no trabalho de Wei *et al.*⁵⁵ com ΔE_{ads} estimada em $-92,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. A diferença apresentada entre a ΔE_{ads} comparado ao nosso trabalho é de aproximadamente $16,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ e pode ser explicada pela inclusão do parâmetro de Hubbard (U) para os átomos de ferro da calcopirita em nossas simulações e a formação da ligação O-Fe na estrutura otimizada em nosso trabalho, não observada no trabalho de Wei *et al.*⁵⁵

A última forma de adsorção proposta, modelo **2.6**, tem-se a formação de duas ligações do tipo S-O, com comprimentos de ligação de 1,51 Å cada e a quebra da ligação O-O, Figura 43e. A ΔE_{ads} foi estimada em $-37,7 \text{ kcal mol}^{-1}$.

O estudo da parte eletrônica foi realizado para o modelo mais estável, **2.3** (Figura 43c), com bases na análise dos gráficos das densidades de estados projetadas sobre os orbitais dos átomos envolvidos na adsorção, Figura 44.

Assim como na adsorção do íon ferro, a adsorção de O_2 oxida a calcopirita por meio da oxidação dos átomos de enxofre e ferro envolvidos nas ligações formadas. O átomo de enxofre é mais oxidado do que o de ferro, já que há dois átomos de oxigênio ligados a ele, enquanto o sítio de ferro possui apenas um.

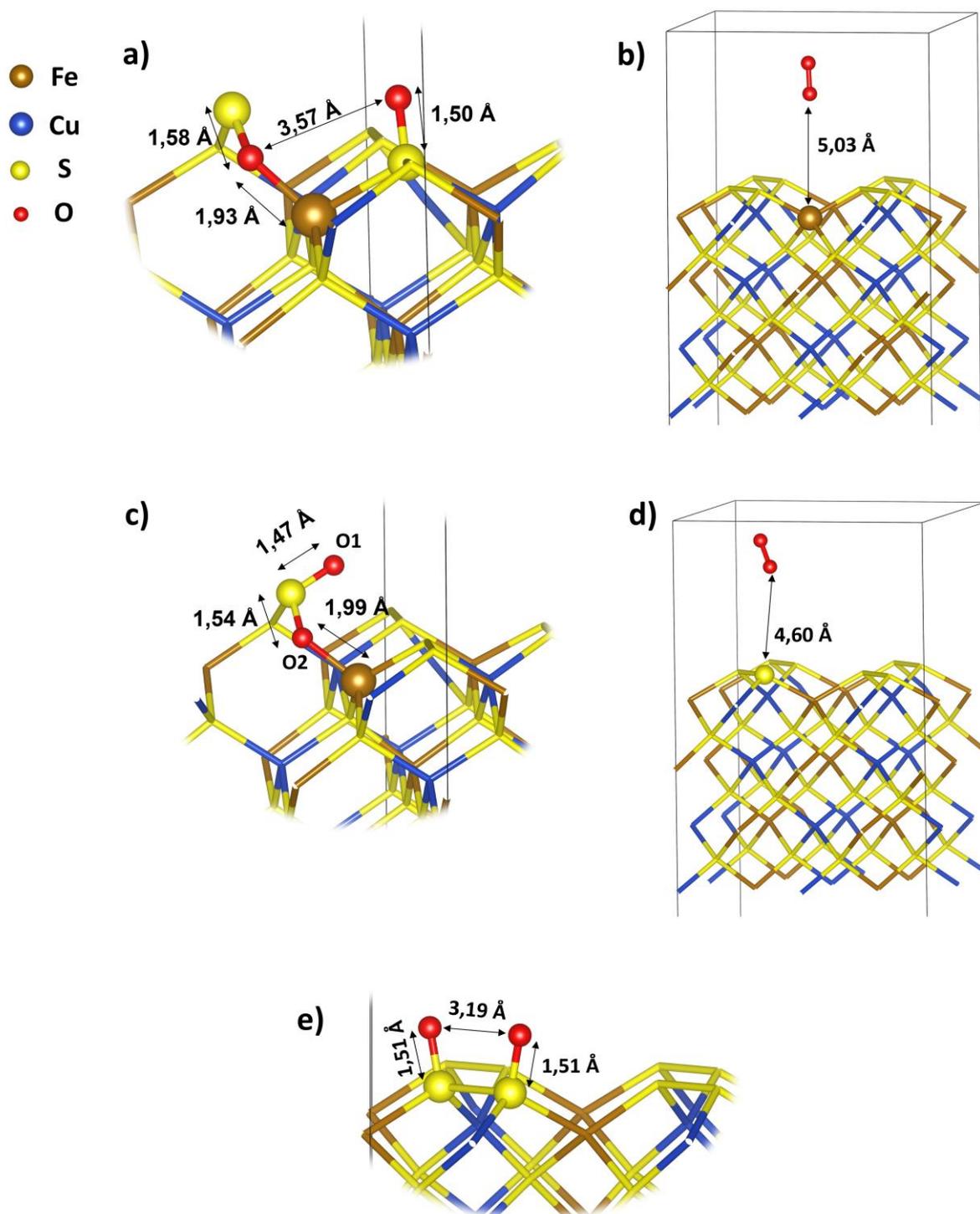


Figura 43. Estruturas otimizadas dos modelos **a)** 2.1/2.5, **b)** 2.2, **c)** 2.3, **d)** 2.4 e **e)** 2.6 de adsorção da espécie O_2 na superfície (001)-S da calcopirita.

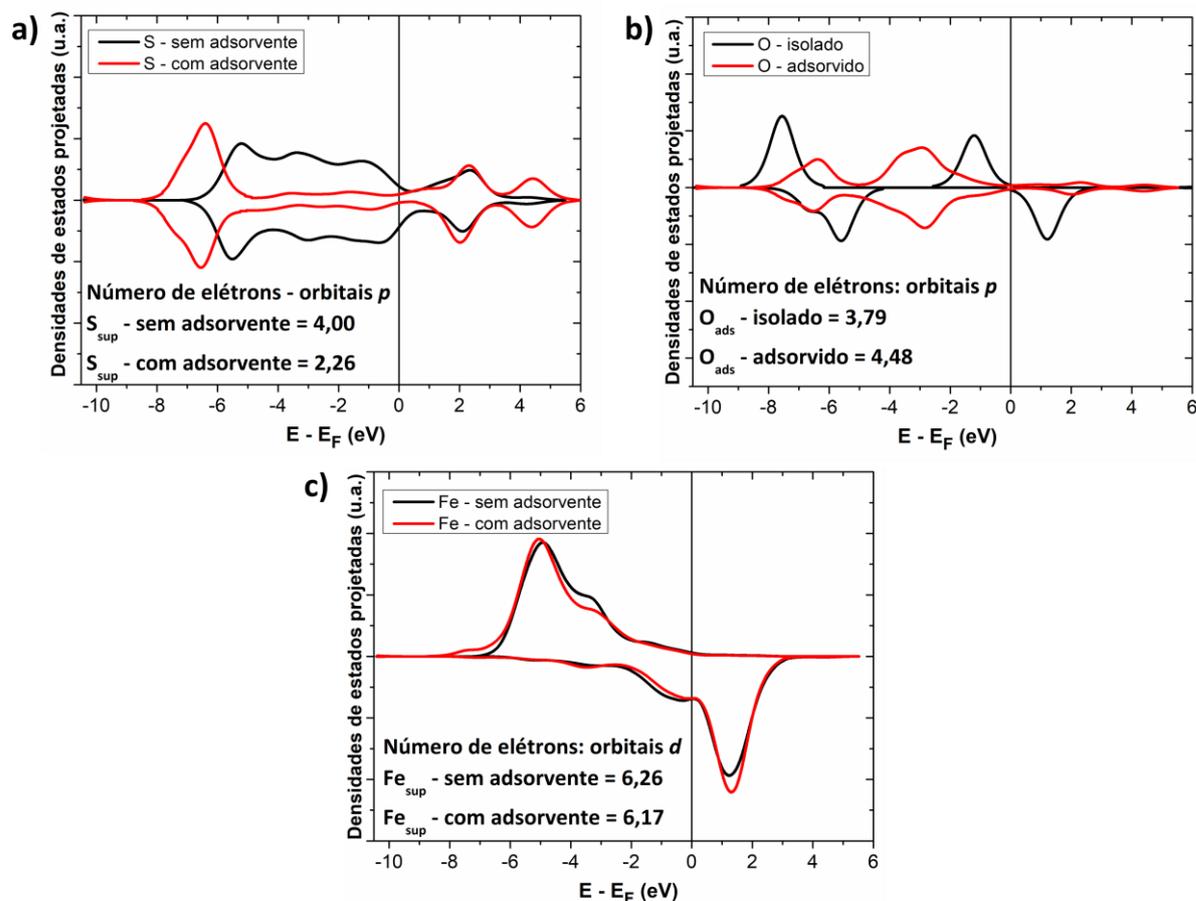


Figura 44. Densidades de estados projetadas nos orbitais **a)** p do átomo de enxofre da superfície (S_{sup}), **b)** p do átomo de oxigênio do adsorvato (O_{ads}) e **c)** d do átomo de ferro da superfície (Fe_{sup}) na superfície (001)-S da calcopirita. Os átomos de oxigênio têm comportamento eletrônico equivalente.

As cargas de Löwdin auxiliam na observação da tendência de oxidação da calcopirita tendo valores de +1,25 e +0,16 e para os átomos de enxofre e ferro, respectivamente. Confirmando a oxidação mais expressiva do átomo de enxofre.

Na superfície (112)-S, o modelo **2.1**, adsorção paralela dissociativa sobre o átomo de ferro, converge com a formação das ligações do tipo O-Fe, com comprimentos de ligação de 1,94 e 1,95 Å, porém em átomos de ferro diferentes. A ligação entre os átomos de oxigênio não se quebra, 1,40 Å, Figura 45a, o que pode ser atribuído ao ambiente químico mais impedido próximo ao sítio de adsorção. A ΔE_{ads} envolvida nesse processo é de -7,5 kcal mol⁻¹.

O modelo **2.2**, adsorção vertical sobre o átomo de ferro, converge como proposto, com a formação de uma única ligação entre O-Fe, 2,00 Å, Figura 45b. A ΔE_{ads} foi estimada em -1,6 kcal mol⁻¹. A baixa energia de adsorção sugere uma

interação repulsiva entre os átomos de oxigênio e os átomos de enxofre próximos ao sítio de adsorção da calcopirita.

A adsorção paralela dissociativa do O_2 sobre o sítio de enxofre, modelo **2.3**, ocorre da forma prevista formando duas ligações do tipo O-S, com comprimentos de ligação de 1,46 e 1,47 Å, Figura 45c. A ΔE_{ads} calculada foi de $-64,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo o modelo mais estável entre todos os propostos para a superfície (112)-S da calcopirita. A adsorção da molécula de O_2 promove a quebra do dímero de enxofre (ligação S-S). Este mesmo sítio de adsorção mais estável foi observado no trabalho de Wei *et al.*,⁵⁵ que estimou a energia desse processo em $-95,31 \text{ kcal mol}^{-1}$. A diferença observada na energia calculada por eles e o nosso trabalho pode ser explicada pelos já mencionados motivos de inclusão do parâmetro de Hubbard (U) e formação de uma ligação adicional ($O_{ads}-Fe_{sup}$). No entanto, é importante discutir que o trabalho de Wei *et al.* propõe que a adsorção da molécula de O_2 na superfície (112)-S é mais estável do que para a (001)-S, resultado contrário ao nosso trabalho. Como a diferença de energia entre as duas superfícies no trabalho deles é de apenas 3 kcal mol^{-1} , pode-se considerar que está dentro da margem de precisão do cálculo e não é suficiente para afirmar a preferência da reatividade de uma superfície em relação a outra. No caso dos nossos cálculos, em que a diferença é de 12 kcal mol^{-1} , fora da margem de erro do cálculo, é mais assertivo considerarmos que a superfície (001)-S é preferível para a adsorção da molécula de O_2 .

Para os modelos **2.4** e **2.6** a adsorção não é observada, Figura 45d e 45f. Em **2.4**, não é estável que a molécula se adsorva de forma vertical sobre o átomo de enxofre, independente da superfície estudada, (001)-S e (112)-S. E diferente da superfície (001)-S, no caso da (112)-S também não é favorável a adsorção paralela da molécula O_2 sobre átomos de enxofre diferentes. A principal diferença entre as superfícies é a presença de polissulfetos na (112)-S, o que pode indicar uma dificuldade para que a adsorção ocorra, como proposto em **2.6**. As estruturas iniciais de simulação podem ser consultadas no Apêndice 1 – Figuras Da e Db.

Por fim, o modelo **2.5** apresenta a formação do conglomerado S-O-O-Fe com comprimentos de ligação de S-O 1,70 Å, O-O 1,50 Å e O-Fe 2,05 Å, e ângulos de ligação de O-O-S $104,15^\circ$, O-S-Fe $84,92^\circ$, S-Fe-O $70,66^\circ$ e Fe-O-O $100,05^\circ$, como mostrado na Figura 45e. O valor de ΔE_{ads} foi estimado em $4,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que indica

que a adsorção não é favorável. A análise da estrutura indica que as ligações químicas formadas estão tensionadas, o que torna a adsorção desfavorável.

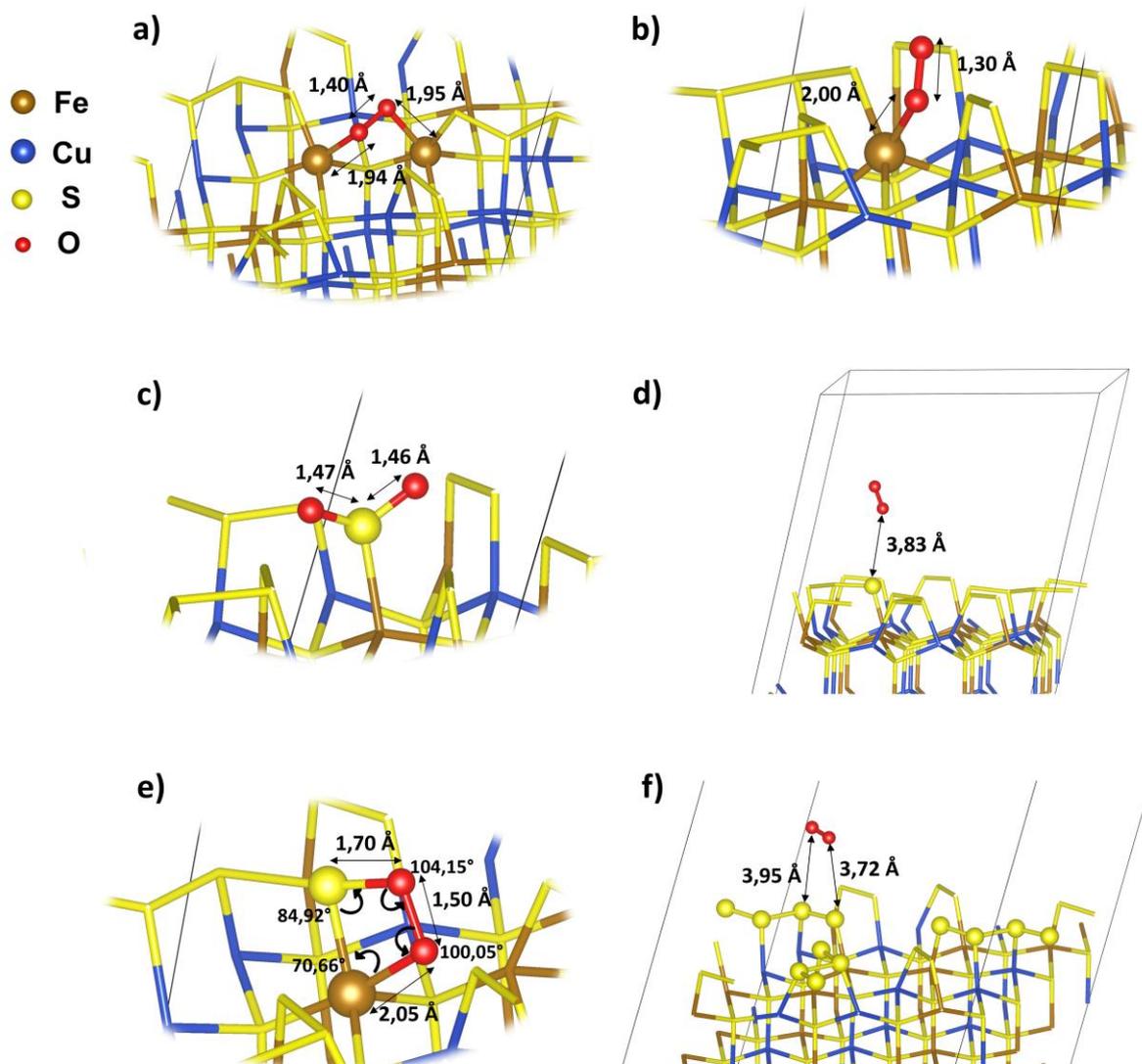


Figura 45. Estruturas otimizadas dos modelos **a)** 2.1, **b)** 2.2, **c)** 2.3, **d)** 2.4, **e)** 2.5 e **f)** 2.6 de adsorção da espécie O_2 na superfície (112)-S da calcopirita.

Pela análise dos gráficos da Figura 46, assim como para o modelo na superfície (001)-S, há a oxidação da calcopirita. Porém, nesse caso, apenas pelo átomo de enxofre. No átomo de ferro é observada uma tendência de redução, isso é explicado pois não há uma ligação direta entre o átomo de oxigênio e ferro ($O_{ads}-Fe_{sup}$), não havendo, portanto, uma transferência de elétrons direta.

Novamente, as cargas de Löwdin podem auxiliar na observação da oxidação da calcopirita. Interessante que nessa situação a carga do átomo de enxofre é

estimada em +1,61 e e, para o átomo de ferro, aproxima-se de zero. Portanto, apesar dos dados PDOS mostrarem uma tendência de redução isso não se confirma pela carga, podendo-se assumir que o átomo não é afetado pela adsorção da molécula de O_2 .

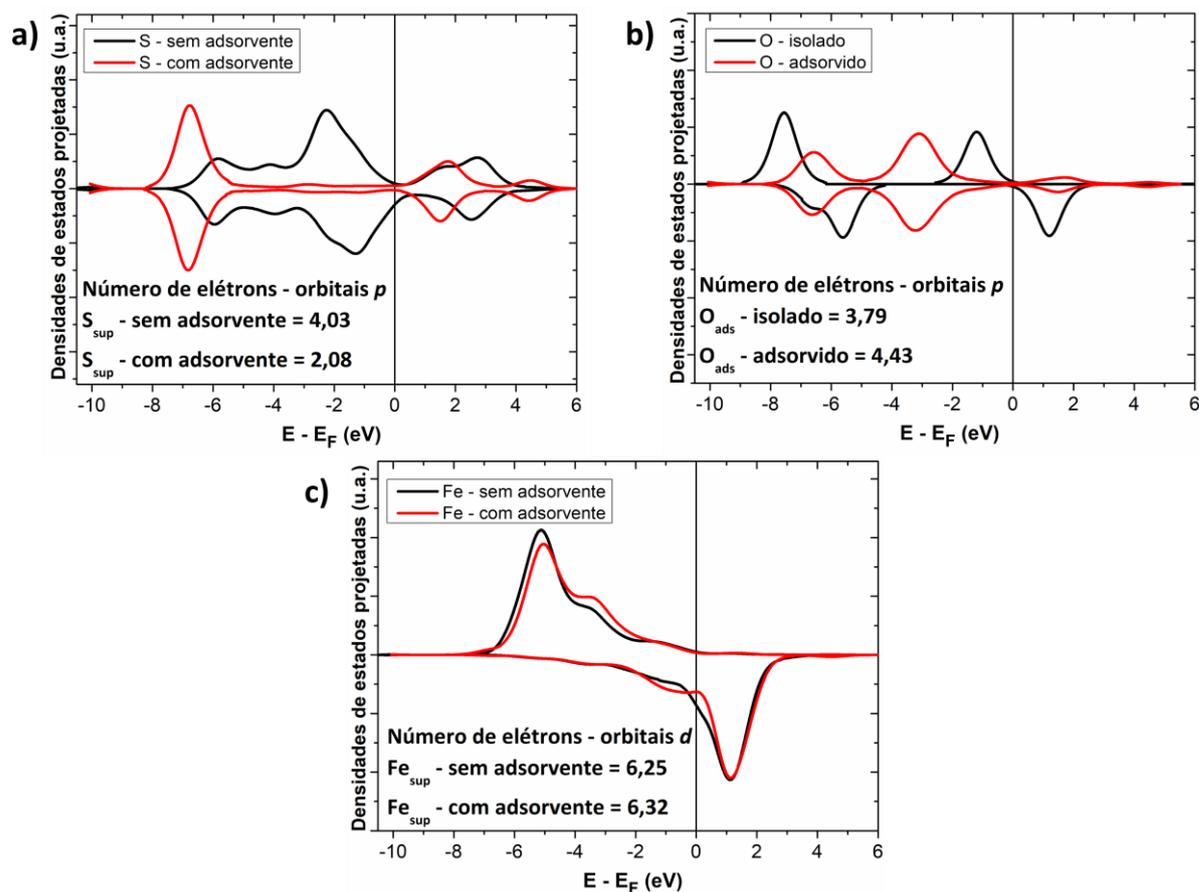


Figura 46. Densidades de estados projetadas nos orbitais **a)** p do átomo de enxofre da superfície (S_{sup}), **b)** p do átomo de oxigênio do adsorvato (O_{ads}) e **c)** d do átomo de ferro da superfície (Fe_{sup}) na superfície (112)-S da calcopirita. Os átomos de oxigênio têm comportamento eletrônico equivalente.

A Tabela 18 apresenta os dados das energias de adsorção para todos os modelos de adsorção da molécula de O_2 para ambas as superfícies. O que se observa é que o modo de adsorção descrito pelo modelo **2.3** é o mais favorável de ocorrer, promovendo ligações entre os átomos de oxigênio do adsorvato com o átomo de enxofre da superfície, ocasionando a oxidação da calcopirita. É evidente que a superfície (001)-S é preferível do que a (112)-S para todos os modelos estudados.

Tabela 18. Dados de estrutura otimizada e energia eletrônica adsorção, em kcal mol⁻¹, da espécie O₂ para cada estrutura em cada superfície estudada.

Modelo	ΔE_{ads} superfície (001)-S	ΔE_{ads} superfície (112)-S
2.1	-54,0	-7,5
2.2	Não adsorve	-1,6
2.3	-76,5	-64,0
2.4	Não adsorve	
2.5	-54,0	+4,0
2.6	-37,7	Não adsorve

3.3.3 Comparação entre as adsorções dos agentes lixiviantes

Os resultados apresentados para as adsorções das espécies [Fe(H₂O)₂(OH)₃] e O₂ mostram uma evidente preferência de que se adsorvam na superfície (001)-S, sendo essa, portanto, a mais reativa.

É importante notar que a molécula de O₂ tem maior caráter oxidativo do que a espécie de ferro. Porém, a concentração de O₂ em solução aquosa ácida é baixa, na ordem de 10⁻⁴ mol L⁻¹,¹²² e, dessa forma, não se pode descartar a contribuição que a espécie de ferro pode ter para a oxidação da calcopirita.

A literatura traz uma série de trabalhos que mostram o poder oxidativo da molécula de O₂ na superfície da calcopirita, considerando a rota pirometalúrgica de extração de cobre.^{30,34-36}

No entanto, para o processo hidrometalúrgico, um dos agentes lixiviantes mais utilizados é o íon férrico. O nosso trabalho traz a contribuição do entendimento do processo oxidativo a partir da espécie de ferro.

Neste capítulo mostramos que a espécie [Fe(H₂O)₂(OH)₃] é capaz de oxidar a calcopirita. Além disso, mostramos que a adsorção pode ocorrer com a formação de ligações diferentes da ligação direta entre o átomo de ferro do adsorvato e a superfície,^{123†} resultado diferente do que Nourmohamadi *et al.*⁵⁶ apresenta em seu trabalho.

†O artigo da referência 123 é produto desta tese disponível em <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05263-z>.

Essa rota alternativa abre as possibilidades de que as etapas químicas seguinte possam envolver os ligantes do complexo de ferro, ao invés do átomo de ferro em si. Essa proposta será explorada nos modelos que propomos no tópico 3.4 deste trabalho.

1.4 Mecanismo de oxidação da calcopirita por meio das espécies OH^\bullet e H_2O

No tópico 3.3, foi proposta a adsorção de uma espécie hidratada de ferro como uma das opções para a primeira etapa de lixiviação que ocasiona na oxidação da calcopirita. De acordo com a proposta, após a adsorção da espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$, em que há a formação de uma ligação entre a hidroxila do adsorvato e o átomo de ferro da superfície, o adsorvato poderá se desorver, deixando a espécie OH^\bullet na superfície, juntamente com uma molécula de H_2O . As etapas subsequentes do processo de oxidação da calcopirita envolvem a interação entre essas espécies.

No estudo de dos Santos *et al.*⁶⁰ sobre a oxidação da superfície (100) da pirita, a partir de O_2 e H_2O , foi proposto que espécies de hidrogênio podem migrar do sítio de enxofre para o sítio de ferro, causando a redução do ferro e a consequente oxidação do enxofre. Por meio de estudos com DFT, os pesquisadores mostraram que esse processo é cineticamente favorável, com energia de ativação estimada em $+18,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, mas termodinamicamente desfavorável, com energia eletrônica de migração de $8,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, como ilustrado na Figura 47.

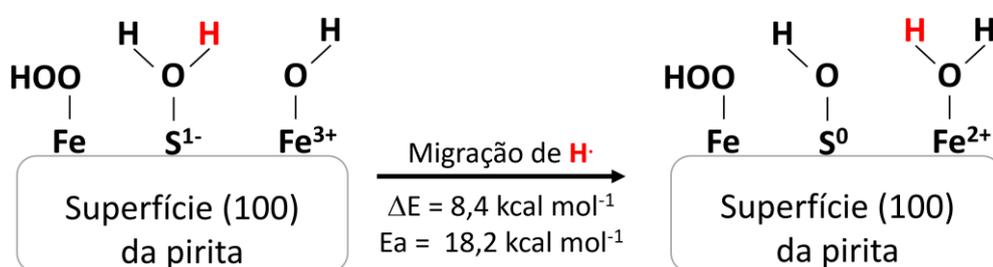


Figura 47. Representação esquemática do estudo realizado por dos Santos *et al.*⁶⁰ da migração de hidrogênio na superfície (100) da pirita e sua respectiva energia eletrônica (ΔE) e energia de ativação (E_a).

Como o mineral pirita, fórmula geral FeS_2 , apresenta semelhanças químicas com a calcopirita, é razoável propor um mecanismo que seja semelhante, considerando as espécies deixadas pelo lixiviante de ferro, OH^\bullet e H_2O .

Propusemos modelos para as superfícies (001)-S e (112)-S da calcopirita. Para o caso da (001)-S há apenas uma possibilidade estrutural, visto que os átomos de enxofre e ferro da superfície são equivalentes. No caso da superfície (112)-S os

átomos de enxofre não são equivalentes, tendo-se dois tipos, ligados a ferro (S-Fe) ou ligados a cobre (S-Cu).

Os três modelos propostos apresentam resultados semelhantes. Em todos os casos, a molécula de H₂O não se adsorve no átomo de enxofre, mas a adsorção ocorre quando há migração de hidrogênio. No sítio de ferro, as espécies estão sempre adsorvidas, tanto como OH* quanto H₂O. Para a superfície (112)-S, a espécie de OH* forma duas ligações com dois átomos de ferro, porém, quando há migração de H*, a adsorção se mantém apenas em um átomo de ferro. Esses resultados estão apresentados nas Figuras 48 e 49.

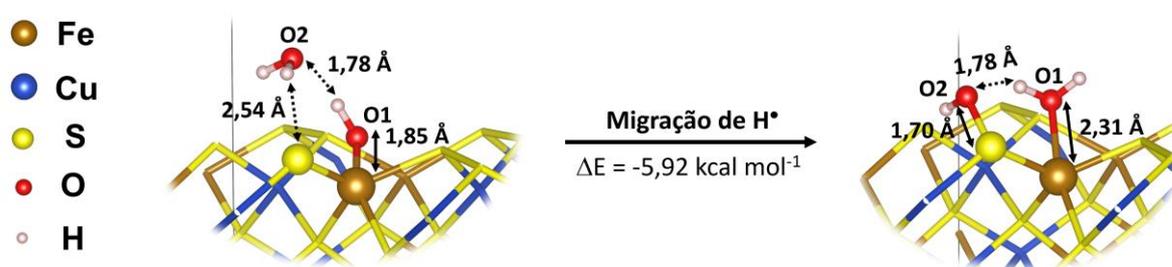


Figura 48. Estruturas otimizadas do processo de transferência de H* entre as espécies OH* e H₂O na superfície (001)-S da calcopirita com sua respectiva energia eletrônica de transferência e comprimento das ligações (linha contínua) e interações intermoleculares (linha tracejada).

As estruturas da Figura 49 são bastante semelhantes, a principal diferença é que a transferência de H* promove a quebra da ligação S-Fe, no caso da estrutura em que o átomo de enxofre está ligado ao átomo de ferro, e por isso sua energia é mais desfavorável.

A Tabela 19 contém o comparativo entre os dados de energia de transferência de H*. Observa-se que apenas na superfície (001)-S é favorável que ocorra esse processo, com uma energia de -5,4 kcal mol⁻¹, valor bastante semelhante à energia de ligação de hidrogênio prevista pela literatura.¹²⁴ Na superfície (112)-S, as energias são positivas, o que indica um processo termodinamicamente desfavorável.

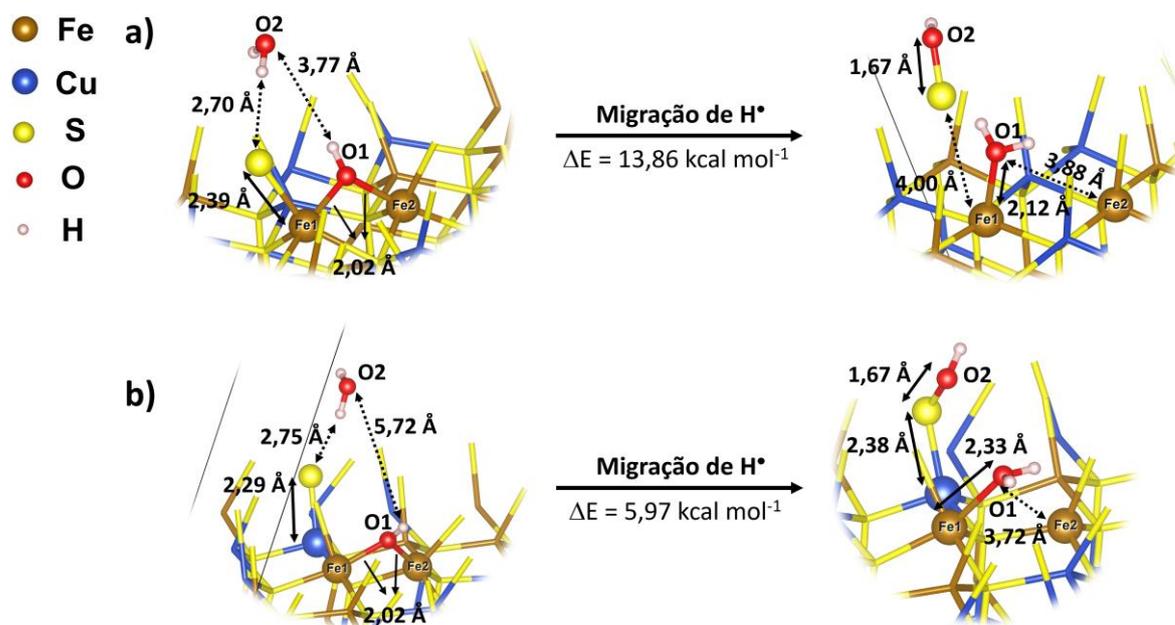


Figura 49. Estruturas otimizadas do processo de transferência de H[•] entre as espécies OH[•] e H₂O na superfície (112)-S da calcopirita envolvendo o átomo de **a)** S ligado a Fe e **b)** S ligado a Cu, com sua respectiva energia eletrônica de transferência (ΔE), comprimentos das ligações (linha contínua) e interações intermoleculares (linha tracejada).

Tabela 19. Dados de energia eletrônica (ΔE) e energia de ativação (E_a), em kcal mol⁻¹, para cada modelo estudado.

Modelo	ΔE	E_a
(001)-S	-5,92	+11,3
(112)-S: S-Fe	+13,86	+79,4
(112)-S: S-Cu	+5,97	+83,3

O estudo cinético foi feito utilizando a metodologia NEB (do inglês, *Nudged Elastic Band*), que consiste em propor uma estrutura inicial de reagente e outra final de produto. O método interpola as superfícies propondo estruturas intermediárias, aquela com maior energia é considerada próxima do estado de transição, e a energia é considerada uma aproximação da energia de ativação da etapa. As estruturas consideradas como estado de transição para cada um dos modelos estudados estão apresentadas no Apêndice 4 – Figuras G e H.

A análise cinética do modelo da superfície (001)-S revelou que a barreira de ativação é relativamente baixa, com valor de +11,3 kcal mol⁻¹. Para os modelos da

superfície (112)-S, as barreiras de ativação são significativamente mais altas, sendo de +79,4 e +83,3 kcal mol⁻¹ para os modelos (112)-S: S-Fe e (112)-S: S-Cu, respectivamente. Esses resultados sugerem que a superfície (112) apresenta um impedimento termodinâmico e cinético para que o processo ocorra.

Esses resultados, em conjunto com os obtidos no tópico 3.3, mostram que a superfície (112)-S tende a ser menos reativa do que a superfície (001)-S da calcopirita.

A partir do modelo da superfície (001)-S, que apresentou os resultados mais favoráveis, a análise das densidades de estados projetadas nos orbitais dos átomos envolvidos na migração de hidrogênio foi realizada, Figura 50.

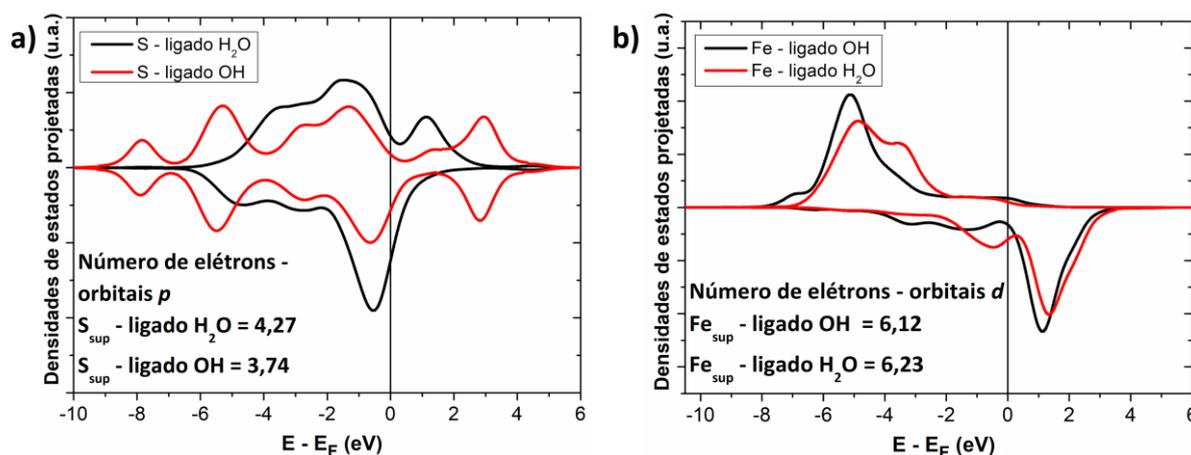


Figura 50. Densidades de estados projetadas nos orbitais **a)** *p* do átomo de enxofre e **b)** *d* do átomo de ferro da superfície da calcopirita.

Com base nos resultados apresentados no tópico 3.3 e nos gráficos da Figura 50, é possível constatar que o átomo de enxofre tende a oxidar com a adsorção do lixiviante à base de ferro, e continua oxidando com a transferência de hidrogênio proposta pelo mecanismo descrito neste capítulo. Em contrapartida, o átomo de ferro oxida com a adsorção do lixiviante de ferro e é reduzido com a migração de hidrogênio, o que indica que a oxidação da calcopirita ocorre preferencialmente por meio dos átomos de enxofre, conforme previsto na literatura.^{32,55,56}

Um dado adicional que é útil para avaliar a oxidação da calcopirita é a diferença de cargas de Löwdin, a qual foi estimada em +0,46 e para o átomo de enxofre envolvido na migração de hidrogênio. A carga do átomo de ferro se aproxima de zero, indicando uma tendência sutil de redução, conforme previsto na análise do PDOS. Entretanto, essa redução não é numericamente expressiva.

Com as cargas de Löwdin, também observamos que a diferença de carga do átomo identificado como O₂, Figura 48, é de +0,11 e, indicando uma perda de elétrons, e confirmando a transferência de H• ao invés de H⁺.

Nossos resultados podem ser comparados com os resultados da oxidação da pirita reportados por dos Santos *et al.*⁶⁰. No nosso estudo a energia de transferência de hidrogênio estimada é favorável e a barreira de ativação, para a superfície (001)-S, é da mesma ordem de grandeza quando comparado com a energia no processo na pirita. Além disso, observamos a mesma tendência de oxidação e redução para os mesmos átomos. Isso sugere que nosso estudo aponta para um possível mecanismo de oxidação da calcopirita semelhante ao da pirita.

De forma geral, apresentamos neste capítulo que a adsorção de O₂ é mais favorável do que a adsorção de íons Fe³⁺ hidratados, independente da superfície da calcopirita. Apesar de menos favorável, os íons Fe³⁺ são importantes para o processo oxidativo da calcopirita e pode ser a espécie que ativa as etapas seguintes, promovendo a interação entre seus ligantes, OH• e H₂O e posterior migração de H• que segue o processo de oxidação da superfície da calcopirita.

4 O EFEITO *SPILLOVER* ESTUDADO A PARTIR DA ADSORÇÃO DA MOLÉCULA DE H₂ EM UMA SUPERFÍCIE DE TiO₂ DOPADA COM RUTÊNIO

A produção de álcool furfurílico (FOL) a partir de furfural (FAL) requer uma etapa de hidrogenação do aldeído (FAL) para álcool (FOL). Essa etapa é facilitada pela presença de espécies ativas de H[•] em um catalisador apropriado.

Um grupo de pesquisa do Departamento de Química da UFMG realizou um estudo para identificar um catalisador eficiente para essa reação. A proposta experimental foi um catalisador composto por titânia e sílica (TiO₂-SiO₂), dopado com nanopartículas de rutênio.

O estudo de Mao *et al.*¹²⁵ indica que o efeito *spillover* ocorre em superfícies de TiO₂ dopada com ferro e isso pode melhorar o desempenho do catalisador, também considera que pode haver uma influência da presença de vacâncias na superfície. Diante da dificuldade de caracterizar o efeito *spillover* experimentalmente, a utilização de cálculos computacionais pode ser útil para analisar esse efeito em diferentes condições.

Com base na experiência adquirida no desenvolvimento do projeto da calcopirita, temos um conhecimento em modelar reações em superfície, permitindo a visualização de efeitos como a transferência de elétrons, estabilidade de superfície e energias de adsorção.

O catalisador a base de TiO₂-SiO₂ é um sólido amorfo e não possui estrutura cristalina ordenada. Isso é um desafio para a modelagem computacional de sólidos, onde requer uma descrição com exatidão da disposição dos átomos no espaço. Por isso, foi necessário escolher um modelo químico que seja representativo e que tenha condições de ser calculado pelos métodos de química teórica.

O trabalho de Bettahar⁷⁹ mostra que o efeito *spillover* promove a redução de um átomo metálico da superfície do catalisador, como, por exemplo, a redução de Ti⁴⁺ para Ti²⁺, redução mais provável do que de Si⁴⁺ para Si²⁺. Diante dessa dificuldade com o sólido amorfo, nossa modelagem considerou uma estrutura baseada somente em TiO₂.

4.1 Definição do protocolo de simulação e dos sistemas de interesse

4.1.1 Protocolo de simulação

O TiO_2 pode ser encontrado em três formas, rutilo, anatase, ambas tetragonais, e brookita, ortorrômbica. No entanto, a forma mais estável do TiO_2 é como rutilo, grupo espacial $P4_2/mnm$.¹²⁶ Portanto, considerou-se essa estrutura de *bulk* para a definição de protocolo de simulação.

Conforme discutido no capítulo 3, o protocolo de simulação é essencial para a escolha dos melhores critérios de cálculo. Dessa forma, utilizando a mesma metodologia apresentada anteriormente, foram realizadas variações da energia de corte e da malha de pontos \mathbf{k} .

Com relação à energia de corte, a variação foi realizada entre 20 e 80 Ry, sendo considerada uma diferença menor que 1 mRy como parâmetro de convergência (Figura 51). Os resultados indicam que o valor ideal é 50 Ry.

Já no caso da malha de pontos \mathbf{k} , foram avaliadas variações desde ponto gama (1x1x1) até 5x5x10 (Figura 52). Considerando como parâmetro de convergência uma diferença menor do que 1mRy, os resultados apontam que a malha de 2x2x4 é suficiente para descrever bem o sistema. No entanto, é importante lembrar que quanto maior o sistema, menos pontos \mathbf{k} são necessários para descrevê-lo. Além disso, o protocolo é estabelecido a partir do *bulk*, de modo que, quando a superfície é modelada, é seguro realizar as simulações na malha ponto gama. Dessa forma, os valores escolhidos estão apresentados na Tabela 20.

Diferente do sistema da calcopirita, no caso da estrutura do TiO_2 não foi necessário fazer um estudo da magnetização de sistema e parâmetro de Hubbard. O TiO_2 é um material com momento magnético próximo de zero,¹²⁷ e o átomo de Ti na forma de Ti^{4+} não possui elétrons nos orbitais d , dispensando a necessidade de inclusão de magnetização e de uma correção na correlação eletrônica a partir do parâmetro de Hubbard.

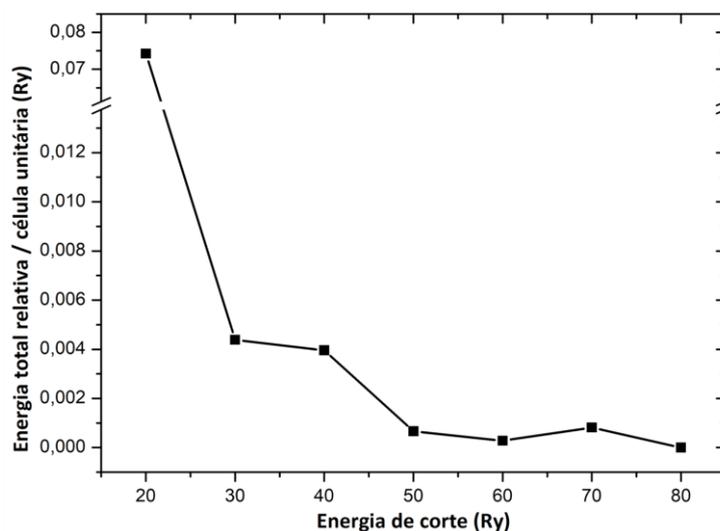


Figura 51. Curva da variação de energia total em função da energia de corte nas ondas planas por célula unitária do TiO_2 .

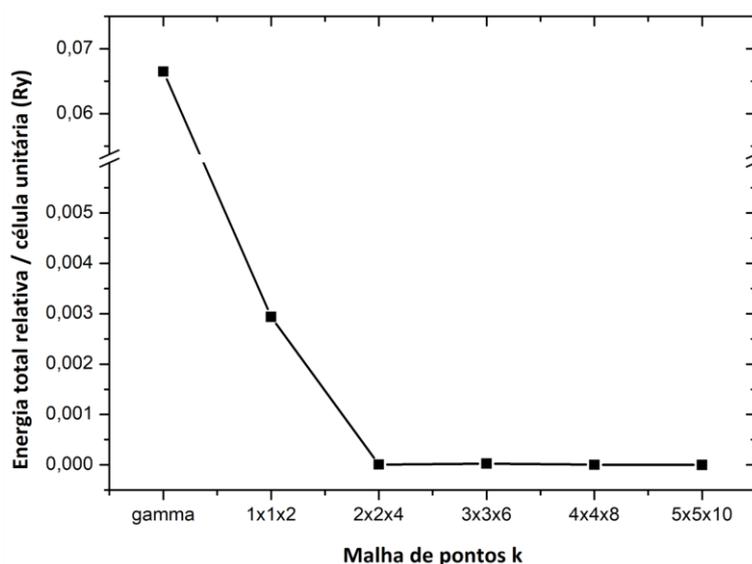


Figura 52. Curva da variação da energia total em função da malha de pontos k por célula unitária de TiO_2 .

4.1.2 Definição da superfície de TiO_2

O trabalho de Diebold¹²⁸ mostra que o plano de clivagem preferencial do TiO_2 na forma de rutilo é a superfície (110), dados que são corroborados por cálculos teóricos, a base do método DFT.¹²⁹ No entanto, outras superfícies são amplamente estudadas, como a (100), (101) e (001).^{130–132}

Com o intuito de poder estudar a maior quantidade de sítios possíveis de migração de hidrogênio, que posteriormente seria adsorvido, consideramos a

multiplicação da célula unitária em $3 \times 2 \times 3$. Essa multiplicação aplicada na superfície (110) resulta em 216 átomos. É uma superfície irregular, com três possíveis terminações, e possui degraus, aumentando as possibilidades de adsorção e complexidade da modelagem molecular.

Essa mesma multiplicação, $3 \times 2 \times 3$, aplicada na superfície (001) resulta em 108 átomos e é uma superfície regular. Assim, apesar do plano de clivagem preferencial ser a (110), optamos por considerar a superfície (001), que está entre as mais estudadas. Ela possui 6 camadas de átomos, 3 camadas foram mantidas na posição do *bulk*.

Para garantir que não haja interação entre a superfície e sua imagem quando a célula unitária é replicada, é necessário considerar um vácuo. Para isso, foi considerada a variação de 7 a 16 Å, como mostrado pela Figura 53.

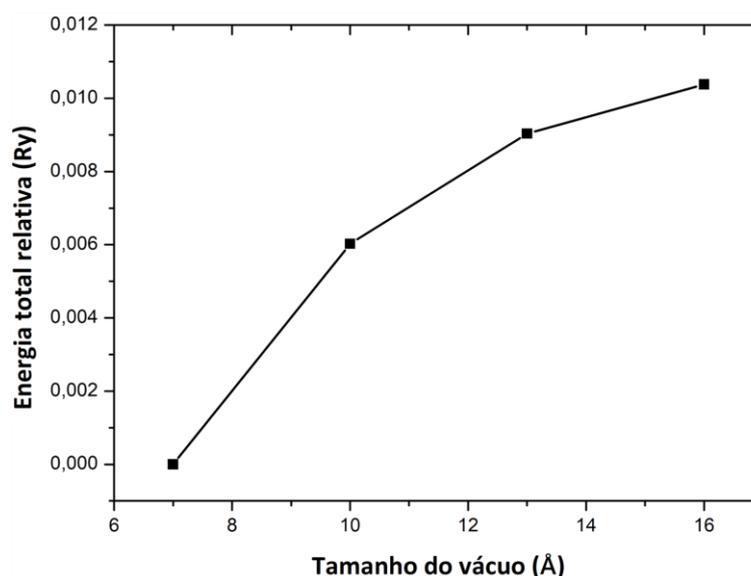


Figura 53. Curva da variação da energia total em função do tamanho do vácuo no modelo de *slab* para a superfície (001) do TiO_2 .

Pela análise do gráfico da Figura 53 e considerando como convergência uma diferença na terceira casa decimal (na ordem de 1 mRy), é razoável considerar que 7 Å são suficientes para que a superfície não interaja com ela mesma na outra célula unitária, diferença de 6 mRy. No entanto para garantir essa convergência consideramos o vácuo de 10 Å, diferença de 3 mRy.

Tabela 20. Parâmetros de simulação escolhidos.

	Bulk	Superfície
Nº de átomos	6	108
Rede de Bravais	Tetragonal	Ortorrômbica
Parâmetros de rede	$a = b = 4,653 \text{ \AA}$ $c = 2,969 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = 13,916$ $b = 9,277$ $c = 17,389$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Energia de corte das ondas planas	50 Ry	40 Ry
Malha de pontos k	2x2x4	Ponto gama
Tamanho do vácuo na direção cristalográfica c	-	10 \AA

4.2 A dopagem da superfície de TiO₂ com rutênio

Com a definição da superfície de TiO₂, foi necessário escolher um modelo que representasse a dopagem por rutênio. Há trabalhos que propõem a modelagem de adsorção de um ou mais átomos de rutênio na superfície de interesse, simulando uma camada metálica.^{133,134} Outros estudos propõem a dopagem por substituição de outro átomo por Ru.^{135,136}

Foram considerados diversos fatores limitantes para a escolha do modelo adotado neste estudo. Em particular, descartamos a adição de uma camada metálica de átomos de Ru, conforme proposto pelos clusters do trabalho de Piotrowski.¹³⁷ Essa abordagem é extremamente complexa, exigindo a simulação de 55 átomos de Ru na forma de uma estrutura cúbica de face centrada. Além disso, ela se mostra desnecessária para descrever o fenômeno de interesse no nosso estudo. Outro fator limitante que descartamos foi a substituição de um átomo de Ti⁴⁺ por Ru⁰, que pode promover a redução de átomos de titânio. No entanto, este fenômeno só é esperado após a ocorrência do *spillover*. Como o objetivo foi estudar um fenômeno local, o *spillover*, optamos pela escolha do modelo de adsorção de um átomo isolado e neutro de Ru na superfície de TiO₂.

A partir da escolha do modelo do átomo isolado foi necessário explorar as possibilidades de adsorção do átomo de Ru na superfície de TiO₂. Como é uma

superfície rica em átomos de oxigênio, fizemos duas propostas de estruturas iniciais. Uma primeira com a adsorção em apenas um átomo de oxigênio, Ru-O, e outra com a adsorção dupla, formando a espécie O-Ru-O. A proposta Ru-O não se mantém, e as estruturas otimizadas de ambas as propostas são com a formação de duas ligações, O5-Ru-O7, com comprimentos de ligação de 1,96 Å e uma ligação Ru-Ti, 2,53 Å, Figura 54.

O átomo de rutênio, sendo um ácido de Lewis, pode formar várias ligações coordenadas, e o átomo de oxigênio, base de Lewis, favorece esse processo, explicando o porquê da adsorção dupla ser mais favorável. A energia eletrônica estimada para a dopagem de TiO₂ com Ru é de -106,0 kcal mol⁻¹.

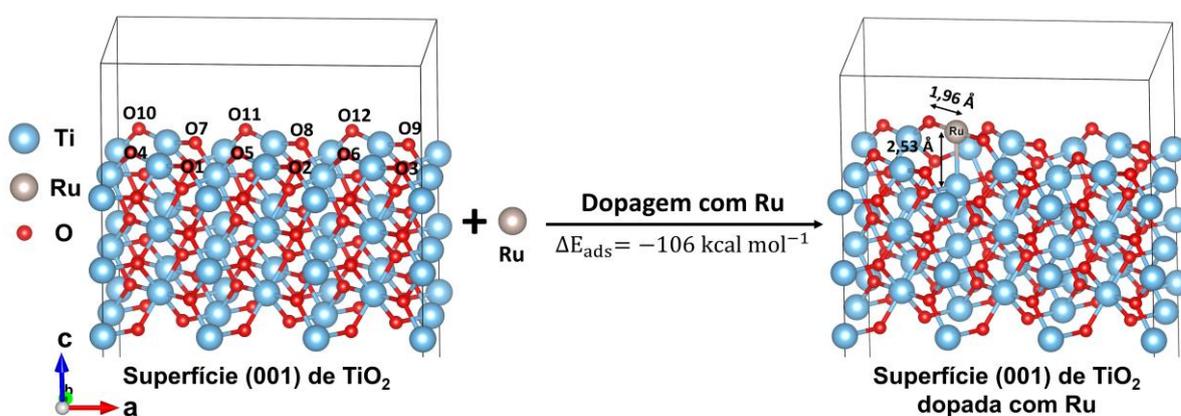


Figura 54. Estruturas otimizadas do processo de dopagem da superfície de TiO₂ com Ru e sua respectiva energia eletrônica de adsorção e comprimento das ligações formadas.

4.3 A adsorção de H₂ na superfície TiO₂-Ru

A partir do modelo de TiO₂ dopado com Ru (TiO₂-Ru), a próxima etapa é a adsorção da molécula de H₂. O trabalho Raupp e Dumesic¹³⁸ mostra que o TiO₂ é inerte a presença de H₂ e o trabalho de Xiong *et al.*⁷² mostra que a adsorção ocorre sobre um átomo metálico. Diante disso, a hipótese é que a adsorção ocorra sobre o átomo de rutênio.

Como mostrada pela Figura 55, após adsorção da molécula de H₂, há a quebra homolítica da ligação H-H, e formam-se duas ligações do tipo H-Ru, com comprimentos de ligação de 1,60 Å. Essa quebra é esperada, pois a ligação formada com o metal promove a retrodoação de elétrons de Ru para H₂, populando orbitais σ^*

e favorecendo a quebra da ligação H-H. Esse processo possui energia eletrônica de adsorção de $-12,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

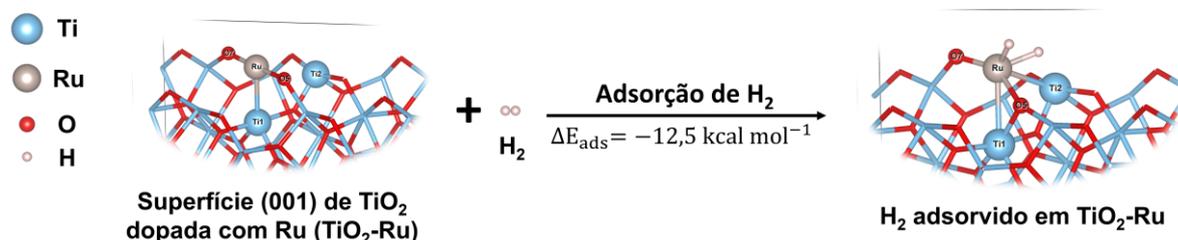


Figura 55. Estruturas otimizadas do processo de adsorção da molécula de H_2 na superfície de TiO_2 com Ru e sua respectiva energia eletrônica de adsorção.

É interessante observar que o processo de adsorção da molécula de H_2 favorece a formação da ligação Ru-Ti2 não observada anteriormente. O restante da estrutura pouco se altera pela presença dos átomos de hidrogênio adsorvidos, Tabela 21.

Tabela 21. Dados das estruturas otimizadas envolvidas do processo de adsorção da molécula de H_2 na superfície de TiO_2 dopada com Ru.

Átomos	Distância interatômica (Å)	
	Antes da adsorção	Depois da adsorção
Ru-O5	1,96	2,11
Ru-O7	1,96	1,97
Ru-Ti1	2,53	2,78
Ru-Ti2	3,35	2,76

4.4 O efeito *spillover*

O efeito *spillover*, como exposto no capítulo 1, consiste na migração de átomos de hidrogênio de um centro metálico para outro átomo da estrutura, promovendo a redução do material.⁷⁹ Como a adsorção de hidrogênio ocorre sobre o átomo de rutênio, o *spillover* pode ocorrer para átomos de titânio ou oxigênio. Ambas as possibilidades foram exploradas.

Como o esperado é que os átomos metálicos da estrutura reduzam,⁷⁹ iniciamos pela migração de hidrogênio para átomos de titânio, escolhendo alguns sítios possíveis de Ti na superfície. A energia eletrônica do spillover, $\Delta E_{\text{spillover}}$, estimada foi de +79,2 kcal mol⁻¹, indicando um processo termodinamicamente desfavorável. Isso pode ser explicado pela forte ligação que pode se formar entre H-Ru, e uma ligação não tão forte com o átomo de titânio.

No entanto, a ligação entre H-O é mais forte do que uma ligação H-Ru. Por isso, fizemos a proposta da migração de hidrogênio para átomos de oxigênio.

Para a migração para os átomos de oxigênio foi feita a variação de acordo com a distância do sítio de rutênio. Seguindo a identificação dos átomos da Figura 54, propomos três modelos de migração de átomos de hidrogênio para os átomos: i) O5 e O7, ii) O2 e O10 e iii) O3 e O9. As energias eletrônicas, $\Delta E_{\text{spillover}}$, de cada processo são mostradas na Tabela 22.

Tabela 22. Dados de energia eletrônica de *spillover* ($\Delta E_{\text{spillover}}$), em kcal mol⁻¹, para cada modelo proposto.

Modelo	Migração para os átomos	$\Delta E_{\text{spillover}}$
1	O5 e O7	-13,3
2	O2 e O10	-18,0
3	O3 e O9	-32,6

Com base nas energias eletrônicas estimadas, observamos que o *spillover* é favorável independente dos átomos de oxigênio envolvidos. É evidente que a migração para átomos mais distantes do sítio de rutênio é mais favorável. No entanto, é improvável que a migração ocorra em uma única etapa do sítio de Ru para os átomos O3 e O9. Com isso, optamos por explorar a parte cinética do processo apenas da migração dos átomos de hidrogênio para os átomos de oxigênio mais próximos (O5 e O7).

Para a análise cinética, utilizamos o método NEB. Os resultados cinéticos mostram que os átomos de hidrogênio migram individualmente, sendo a etapa lenta a migração do primeiro hidrogênio para o átomo O7. A energia de ativação dessa migração é estimada em +14 kcal mol⁻¹, uma energia relativamente baixa, indicando

um processo cineticamente favorável. O outro átomo de hidrogênio migra para o átomo O5 com energia de ativação ainda mais baixa, aproximadamente 4 kcal mol⁻¹. A estrutura considerada como estado de transição da etapa lenta pode ser consultada no Apêndice 4 – Figura I.

Para essa migração de hidrogênio, fizemos a análise eletrônica, por meio do gráfico de densidades de estados projetada (PDOS) nos orbitais *d* de um dos átomos de Ti (Ti2) ligado diretamente ao átomo de Ru, Figura 56.

Na Figura 56, o que observamos é um deslocamento sutil para a esquerda das densidades de estados, indicando uma tendência de ganho de elétrons e, portanto, podendo afirmar que o efeito *spillover* é observado no modelo adotado. Para o átomo Ti1, a mesma tendência é observada, assim como para esses mesmos dois átomos nos modelos 2 e 3 que propusemos.

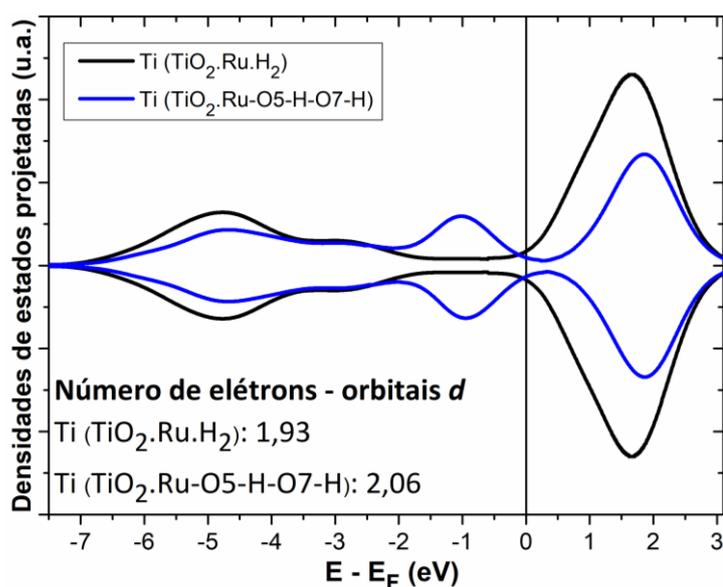


Figura 56. Densidades de estados projetadas nos orbitais *d* do átomo Ti2 do modelo 1. Gráficos semelhantes a este é observado para o átomo Ti1 do modelo 1 e Ti1 e T2 dos modelos 2 e 3.

A mesma análise de PDOS foi feita para os átomos de Ti ligados diretamente aos átomos de oxigênio que receberam a migração de hidrogênio, e, para esses átomos, não se observa a redução do Ti. Esses resultados mostram que a redução do material, promovida pelo *spillover*, envolve os átomos ligados diretamente ao sítio de dopagem de Ru. Assim, é razoável afirmar que modelos mais robustos, com maior número de átomos de Ru, podem apresentar reduções mais expressivas.

A estimativa das cargas atômicas, cargas de Bader, por meio da metodologia da Teoria Quântica de átomos em Moléculas (QTAIM), auxilia na confirmação da tendência de redução dos átomos envolvidos. Essa estimativa é feita fazendo a diferença entre as populações eletrônicas antes e depois do *spillover*, cargas negativas indicam reduções e positivas oxidações. Na Tabela 23 são mostrados os resultados de cargas de Bader.

Tabela 23. Dados de variação das cargas de Bader, em e , dos átomos envolvidos no efeito *spillover*.

Átomos	Carga de Bader
O5	-0,489
O7	-0,532
Ti1	-0,136
Ti2	-0,258
Ru	-0,776
H1	+1,254
H2	+1,150

Como esperado os átomos de O que recebem a migração de hidrogênio reduzem expressivamente, e os átomos de Ti ligados diretamente ao átomo de Ru também reduzem. Aqueles ligados diretamente aos átomos O5 e O7 possuem variação de carga próxima de zero.

5 CONCLUSÃO

Nesta tese foram apresentados diferentes modelos para estudar, ao nível atômico, a lixiviação da extração hidrometalúrgica do cobre a partir da calcopirita. Para isso, partiu-se do íon lixiviante Fe^{3+} hidratado de diversas formas e esse foi adsorvido nas superfícies (001)-S e (112)-S da calcopirita.

Os modelos considerando o adsorvato com carga, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, foram utilizados para o entendimento estrutural das adsorções nas condições próximas do que ocorre no meio ambiente, em que o pH é abaixo de 2. A modelagem computacional mostrou a quebra dos dímeros de enxofre formados em função do relaxamento da superfície (001)-S, promovidas por interações do tipo H-S. A formação de polissulfetos na superfície (112)-S (até S_4) também foi observada. Esses modelos são mais condizentes com a estrutura esperada para o íon Fe^{3+} no pH utilizado no processo hidrometalúrgico. No entanto, não se mostraram adequados para a análise quantitativa, pois a presença de cargas no modelo não foi adequadamente tratada pelos modelos teóricos disponíveis, superestimando as energias de adsorção.

O modelo químico baseado no adsorvato neutro, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]$, não reflete a realidade da espécie química na solução na faixa de pH observado nos experimentos. Contudo, mostrou-se eficaz tanto para a descrição estrutural (resultados semelhantes aos modelos com carga) quanto para a descrição eletrônica. O íon lixiviante Fe^{3+} é reduzido com a consequente oxidação da calcopirita por meio dos átomos de enxofre e ferro. Além disso, a análise dos resultados indica que a adsorção na superfície (001)-S é mais favorável do que na (112)-S.

Considerando a etapa seguinte do processo de oxidação, foi proposto que o íon Fe^{3+} hidratado deixe parte dos seus ligantes que promovem mais uma etapa de oxidação. Os ligantes estudados foram a espécie OH^* adsorvida em um átomo de ferro da calcopirita e uma molécula de H_2O adsorvida em um átomo de enxofre. Nessa etapa, há a troca de hidrogênio, na forma de H^* , entre H_2O e OH^* , promovendo a oxidação do enxofre e redução do ferro na superfície. Essa etapa é termodinamicamente e cineticamente favorável na superfície (001)-S, e desfavorável na superfície (112)-S.

Os estudos envolvendo a calcopirita foram indicativos da maior reatividade da superfície (001)-S no processo oxidativo da etapa de lixiviação e contribuíram para o entendimento, ao nível molecular, das espécies envolvidas neste processo.

No outro sistema estudado, o efeito *spillover*, na hidrogenação catalítica baseada em TiO₂ dopado com Ru, foi investigado utilizando-se um modelo de agregado. Na hidrogenação catalítica, o hidrogênio molecular se dissocia, e a espécie ativa H* é formada na superfície do TiO₂.

A adsorção da molécula de H₂ no sítio de rutênio de um catalisador à base de TiO₂ dopado com Ru foi a primeira etapa investigada. Posteriormente, a migração de espécies de hidrogênio para átomos de oxigênio do TiO₂ foi calculada demonstrando que o processo é termodinamicamente e cineticamente favorável. O mecanismo acontece com a redução dos átomos de titânio diretamente ligados ao átomo de rutênio em função da migração do átomo de hidrogênio adsorvido sob o Ru para o TiO₂. As diferentes etapas foram analisadas por dados termodinâmicos e propriedades eletrônicas e elétricas.

O modelo químico para investigar sistemas químicos complexos, que envolvam superfícies e processo de adsorção, deve ser adequado, permitindo realizar cálculos computacionais com exatidão e descrever corretamente o fenômeno químico.

Esta tese estabeleceu um protocolo para modelar a calcopirita em processos químicos que ocorrem na interface sólido/líquido, levando-se em conta a especiação química. Nosso estudo traz luz aos mecanismos de oxidação da calcopirita no processo de lixiviação da extração hidrometalúrgica. E indica um possível mecanismo envolvendo o efeito *spillover*, elucidando a parte estrutural de todas as etapas do processo e mostrando que o caminho é termodinamicamente e cineticamente favorável, facilitando a produção de espécies catalíticas para reações de hidrogenação.

REFERÊNCIAS

1. International Copper Study Group (ICSG). The World Copper Factbook 2022. <https://icsg.org/copper-factbook/> 1–68 (2022).
2. Schipper, B. W., Lin, H.-C., Meloni, M. A., Wansleeben, K., Heijungs, R. & van der Voet, E. Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. *Resour Conserv Recycl* **132**, 28–36 (2018).
3. Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C. & Davenport, W. G. Chapter 2 - Production and Use. in *Extractive Metallurgy of Copper (Fifth Edition)* (eds. Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C. & Davenport, W. G.) 13–30 (Elsevier, 2011). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096789-9.10002-2>.
4. Vidal, O., Rostom, F. Z., François, C. & Giraud, G. Prey–Predator Long-Term Modeling of Copper Reserves, Production, Recycling, Price, and Cost of Production. *Environ Sci Technol* **53**, 11323–11336 (2019).
5. Morris, A. E. & Wadsley, M. *Metal Extraction: Phase Stability Diagrams. Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Elsevier, 2001). doi:10.1016/B0-08-043152-6/00936-0.
6. Rickard, D. Chapter 4 - Aqueous Metal–Sulfide Chemistry: Complexes, Clusters And Nanoparticles. in *Developments in Sedimentology* (ed. Rickard, D.) vol. 65 121–194 (Elsevier, 2012).
7. Vaughan, D. J. Sulfide Mineralogy and Geochemistry. *The Mineralogical Society of America* **61**, (2006).
8. Rosso, K. M. & Vaughan, D. J. Reactivity of Sulfide Mineral Surfaces. *Rev Mineral Geochem* **61**, 557–607 (2006).
9. Barhoumi, N., Oturan, N., Ammar, S., Gadri, A., Oturan, M. A. & Brillas, E. Enhanced degradation of the antibiotic tetracycline by heterogeneous electro-Fenton with pyrite catalysis. *Environ Chem Lett* **15**, 689–693 (2017).
10. Poza-Nogueiras, V., Rosales, E., Pazos, M. & Sanromán, M. Á. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review. *Chemosphere* **201**, 399–416 (2018).
11. Sun, L., Hu, D., Zhang, Z. & Deng, X. Oxidative Degradation of Methylene Blue via PDS-Based Advanced Oxidation Process Using Natural Pyrite. *Int J Environ Res Public Health* **16**, 4773–4784 (2019).
12. Wan, H., Liu, G., Li, Y., Weng, W., Mwisizerwa, J. P., Tian, Z., Chen, L. & Yao, X. Transitional Metal Catalytic Pyrite Cathode Enables Ultrastable Four-Electron-Based All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Nano* **13**, 9551–9560 (2019).
13. Pender, J. P., Jha, G., Youn, D. H., Ziegler, J. M., Andoni, I., Choi, E. J., Heller, A., Dunn, B. S., Weiss, P. S., Penner, R. M. & Mullins, C. B. Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano* **14**, 1243–1295 (2020).
14. Evangelou, V. P. & Zhang, Y. L. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Crit Rev Environ Sci Technol* **25**, 141–199 (1995).
15. Ford, K. L. Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage. *U.S. Bureau of Land Management Papers* vol. 19 Preprint at <https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1018&context=usblmpub> (2003).
16. Akcil, A. & Koldas, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J Clean Prod* **14**, 1139–1145 (2006).
17. Sánchez España, J., López Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. & Baretino, D. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed,

- Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry* **20**, 1320–1356 (2005).
18. Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A. P. & Gerson, A. R. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Adv Colloid Interface Sci* **197–198**, 1–32 (2013).
 19. Hall, S. R. & Stewart, J. M. The crystal structure refinement of chalcopyrite, CuFeS_2 . *Acta Crystallographica Section B* **29**, 579–585 (1973).
 20. Kimball, B. E. Chalcopyrite-bearer of a precious, non-precious metal. *Geology Today* **29**, 30–35 (2013).
 21. Mikhlin, Y., Tomashevich, Y., Tauson, V., Vyalikh, D., Molodtsov, S. & Szargan, R. A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite, Cu_5FeS_4 , and chalcopyrite, CuFeS_2 . *J Electron Spectros Relat Phenomena* **142**, 83–88 (2005).
 22. Mikhlin, Y., Nasluzov, V., Romanchenko, A., Tomashevich, Y., Shor, A. & Felix, R. Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS_2): Hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies. *Phys Chem Chem Phys* **19**, 2749–2759 (2017).
 23. Pearce, C. I., Patrick, R. A. D., Vaughan, D. J., Henderson, C. M. B. & van der Laan, G. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d9 and d10 characteristics. *Geochim Cosmochim Acta* **70**, 4635–4642 (2006).
 24. de Oliveira, C., de Lima, G. F., de Abreu, H. A. & Duarte, H. A. Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces—A DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 6357–6366 (2012).
 25. McMillan, R. S., MacKinnon, D. J. & Dutrizac, J. E. Anodic dissolution of n-type and p-type chalcopyrite. *J Appl Electrochem* **12**, 743–757 (1982).
 26. Donnay, G., Corliss, L. M., Donnay, J. D. H., Elliott, N. & Hastings, J. M. Symmetry of Magnetic Structures: Magnetic Structure of Chalcopyrite. *Physical Review* **112**, 1917–1923 (1958).
 27. Zhang, Z., Xu, B., Zhang, L. & Ren, S. Hybrid Chalcopyrite–Polymer Magnetoconducting Materials. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 11215–11220 (2016).
 28. Von Oertzen, G. U., Harmer, S. L. & Skinner, W. M. XPS and ab initio calculation of surface states of sulfide minerals: pyrite, chalcopyrite and molybdenite. *Mol Simul* **32**, 1207–1212 (2006).
 29. Conejeros, S., Alemany, P., Llanell, M., Moreira, I. de P. R., Sánchez, V. & Llanos, J. Electronic Structure and Magnetic Properties of CuFeS_2 . *Inorg Chem* **54**, 4840–4849 (2015).
 30. Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C. & Davenport, W. G. Chapter 5 - Matte Smelting Fundamentals. in *Extractive Metallurgy of Copper (Fifth Edition)* (eds. Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C. & Davenport, W. G.) 73–88 (Elsevier, 2011). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096789-9.10005-8>.
 31. Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C. & Davenport, W. G. Chapter 15 - Hydrometallurgical Copper Extraction: Introduction and Leaching. in *Extractive Metallurgy of Copper (Fifth Edition)* (eds. Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C. & Davenport, W. G.) 281–322 (Elsevier, 2011). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096789-9.10015-0>.
 32. Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F. & Ballester, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy* **93**, 81–87 (2008).

33. Venkatachalam, S. Treatment of chalcopyrite concentrates by hydrometallurgical techniques. *Miner Eng* **4**, 1115–1126 (1991).
34. Vizsolyi, A., Veltman, H., Warren, I. H. & Mackiw, V. N. Copper and elemental sulphur from chalcopyrite by pressure leaching. *JOM* **19**, 52–59 (1967).
35. Yu, P. H., Hansen, C. K. & Wadsworth, M. E. A kinetic study of the leaching of chalcopyrite at elevated temperatures. *Metallurgical Transactions* **4**, 2137–2144 (1973).
36. Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T. & Tsunekawa, M. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* **47**, 37–45 (1997).
37. Munoz, P. B., Miller, J. D. & Wadsworth, M. E. Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B* **10**, 149–158 (1979).
38. Dutrizac, J. E. Elemental Sulphur Formation During the Ferric Sulphate Leaching of Chalcopyrite. *Canadian Metallurgical Quarterly* **28**, 337–344 (1989).
39. Mojtahedi, B., Rasouli, S. & Yoozbashizadeh, H. Pressure Leaching of Chalcopyrite Concentrate with Oxygen and Kinetic Study on the Process in Sulfuric Acid Solution. *Transactions of the Indian Institute of Metals* **73**, 975–987 (2020).
40. Nourmohamadi, H., Esrafil, M. D. & Aghazadeh, V. DFT study of ferric ion interaction with passive layer on chalcopyrite surface: Elemental sulfur, defective sulfur and replacement of M^{2+} ($M=Cu$ and Fe) ions. *Computational Condensed Matter* **26**, e00536 (2021).
41. Klauber, C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *Int J Miner Process* **86**, 1–17 (2008).
42. Pérez, I., Moreno-Ventas, I., Ríos, G. & Bravo, T. Study of Industrial Copper Matte Converting Using Micrography and Thermochemical Calculations. *Metallurgical and Materials Transactions B* **51**, 1432–1445 (2020).
43. Harmer-Bassell, S., A.R., P. & M.E., N. Sulfur species at chalcopyrite ($CuFeS_2$) fracture surfaces. *American Mineralogist* **89**, 1026 (2004).
44. Brion, D. Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS_2 , $CuFeS_2$, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau. *Applications of Surface Science* **5**, 133–152 (1980).
45. Gardner, J. R. & Woods, R. An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite. *Int J Miner Process* **6**, 1–16 (1979).
46. Eadington, P. Study of oxidation layers on surfaces of chalcopyrite by use of Auger electron spectroscopy. *Trans. Inst. Min. Metall.* **86**, 186–189 (1977).
47. Klauber, C., Parker, A., van Bronswijk, W. & Watling, H. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *Int J Miner Process* **62**, 65–94 (2001).
48. de Oliveira, C. & Duarte, H. A. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed (001) surface of chalcopyrite: A DFT study. *Appl Surf Sci* **257**, 1319–1324 (2010).
49. Li, K., Zhao, Y., Zhang, P., He, C., Deng, J., Ding, S. & Shi, W. Combined DFT and XPS investigation of iodine anions adsorption on the sulfur terminated (001) chalcopyrite surface. *Appl Surf Sci* **390**, 412–421 (2016).
50. Zhenlun, W., Li, Y., Xiao, Q. & Song, S. The Influence of Impurity Monovalent Cations Adsorption on Reconstructed Chalcopyrite (001)-S Surface in Leaching Process. *Minerals* **6**, 89 (2016).

51. Lara, R. H., Vazquez-Arenas, J., Ramos-Sanchez, G., Galvan, M. & Lartundo-Rojas, L. Experimental and Theoretical Analysis Accounting for Differences of Pyrite and Chalcopyrite Oxidative Behaviors for Prospective Environmental and Bioleaching Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 18364–18379 (2015).
52. Cao, S.-T., Zheng, X.-F., Nie, Z.-Y., Zhou, Y.-H., Liu, H.-C., Chen, J.-H., Yang, H.-Y. & Xia, J.-L. Mechanical Activation on Bioleaching of Chalcopyrite: A New Insight. *Minerals* **10**, 788 (2020).
53. Zheng, X., Nie, Z., Jiang, Q., Yao, X., Chen, J., Liu, H. & Xia, J. The mechanism by which FeS₂ promotes the bioleaching of CuFeS₂: An electrochemical and DFT study. *Miner Eng* **173**, 107233 (2021).
54. de Lima, G. F., de Oliveira, C., de Abreu, H. A. & Duarte, H. A. Water Adsorption on the Reconstructed (001) Chalcopyrite Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 10709–10717 (2011).
55. Wei, Z., Li, Y., Gao, H., Zhu, Y., Qian, G. & Yao, J. New insights into the surface relaxation and oxidation of chalcopyrite exposed to O₂ and H₂O: A first-principles DFT study. *Appl Surf Sci* **492**, 89–98 (2019).
56. Nourmohamadi, H., Esrafil, M. D. & Aghazadeh, V. Interaction of ferric ion with (001)-S and (001)-M surfaces of chalcopyrite (M = Fe and Cu): Electrochemical insights from DFT calculations. *Appl Surf Sci* **495**, 143529 (2019).
57. Zheng, X., Liu, L., Nie, Z., Yang, Y., Chen, J., Yang, H. & Xia, J. The differential adsorption mechanism of hexahydrated iron and hydroxyl irons on a pyrite (100) surface: A DFT study and XPS characterization. *Miner Eng* **138**, 215–225 (2019).
58. Karthe, S., Szargan, R. & Suoninen, E. Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study. *Appl Surf Sci* **72**, 157–170 (1993).
59. Todd, E. C., Sherman, D. M. & Purton, J. A. Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH = 2 to 10) conditions: electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta* **67**, 881–893 (2003).
60. Dos Santos, E. C., de Mendonça Silva, J. C. & Duarte, H. A. Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 2760–2768 (2016).
61. Gupta, K., Rai, R. K. & Singh, S. K. Metal Catalysts for the Efficient Transformation of Biomass-derived HMF and Furfural to Value Added Chemicals. *ChemCatChem* **10**, 2326–2349 (2018).
62. Xu, C., Paone, E., Rodríguez-Padrón, D., Luque, R. & Mauriello, F. Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Chem Soc Rev* **49**, 4273–4306 (2020).
63. Qin, L., Di, J. & He, Y. Efficient Synthesis of Furfuryl Alcohol from Corncob in a Deep Eutectic Solvent System. *Processes* **10**, 1873 (2022).
64. Wang, Y., Zhao, D., Rodríguez-Padrón, D. & Len, C. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Furfural. *Catalysts* **9**, 796 (2019).
65. Pang, S. H., Schoenbaum, C. A., Schwartz, D. K. & Medlin, J. W. Effects of Thiol Modifiers on the Kinetics of Furfural Hydrogenation over Pd Catalysts. *ACS Catal* **4**, 3123–3131 (2014).
66. Nanao, H., Murakami, Y., Sato, O., Yamaguchi, A., Hiyoshi, N. & Shirai, M. Furfuryl Alcohol and Furfural Hydrogenation over Activated Carbon-supported Palladium Catalyst in Presence of Water and Carbon Dioxide. *ChemistrySelect* **2**, 2471–2475 (2017).

67. Mironenko, R. M., Belskaya, O. B., Gulyaeva, T. I., Nizovskii, A. I., Kalinkin, A. V., Bukhtiyarov, V. I., Lavrenov, A. V. & Likholobov, V. A. Effect of the nature of carbon support on the formation of active sites in Pd/C and Ru/C catalysts for hydrogenation of furfural. *Catal Today* **249**, 145–152 (2015).
68. Li, F., Lu, T., Chen, B., Huang, Z. & Yuan, G. Pt nanoparticles over TiO₂–ZrO₂ mixed oxide as multifunctional catalysts for an integrated conversion of furfural to 1,4-butanediol. *Appl Catal A Gen* **478**, 252–258 (2014).
69. Liu, X., Zhang, B., Fei, B., Chen, X., Zhang, J. & Mu, X. Tunable and selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol and cyclopentanone over Pt supported on biomass-derived porous heteroatom doped carbon. *Faraday Discuss* **202**, 79–98 (2017).
70. Ramirez-Barria, C., Isaacs, M., Wilson, K., Guerrero-Ruiz, A. & Rodríguez-Ramos, I. Optimization of ruthenium based catalysts for the aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Appl Catal A Gen* **563**, 177–184 (2018).
71. Fu, Q., Jiang, H., Wang, Y., Wang, H. & Zhao, X. Recent advances in metal–organic framework based heterogeneous catalysts for furfural hydrogenation reactions. *Mater Chem Front* **7**, 628–642 (2023).
72. Xiong, M., Gao, Z. & Qin, Y. Spillover in Heterogeneous Catalysis: New Insights and Opportunities. *ACS Catal* **11**, 3159–3172 (2021).
73. Karim, W., Spreafico, C., Kleibert, A., Gobrecht, J., VandeVondele, J., Ekinci, Y. & van Bokhoven, J. A. Catalyst support effects on hydrogen spillover. *Nature* **541**, 68–71 (2017).
74. Khoobiar, S. Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum—Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles. *J Phys Chem* **68**, 411–412 (1964).
75. Boudart, M., Vannice, M. A. & Benson, J. E. Adlineation, Portholes and Spillover. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **64**, 171–177 (1969).
76. Conner, W. C. & Falconer, J. L. Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chem Rev* **95**, 759–788 (1995).
77. Long, Y., Song, S., Li, J., Wu, L., Wang, Q., Liu, Y., Jin, R. & Zhang, H. Pt/CeO₂@MOF Core@Shell Nanoreactor for Selective Hydrogenation of Furfural via the Channel Screening Effect. *ACS Catal* **8**, 8506–8512 (2018).
78. Ali, W. A., Bharath, G., Morajkar, P. P., Salkar, A. V., Haija, M. A. & Banat, F. Morphology-dependent catalytic activity of tungsten trioxide (WO₃) nanostructures for hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *J Phys D Appl Phys* **54**, 305502 (2021).
79. Bettahar, M. M. The hydrogen spillover effect. A misunderstanding story. *Catalysis Reviews* **64**, 87–125 (2022).
80. Prins, R. Hydrogen Spillover. Facts and Fiction. *Chem Rev* **112**, 2714–2738 (2012).
81. de Almeida, L. D., Bazan, S. F., Gastelois, P. L., Garcia, M. A. S., de Lima, G. F., Faria, V. W., Fraga, M. A., da Silva, A. G. M. & Robles-Azocar, P. A. Correlating O-Vacancy and Hydrogen Spillover with Activity and Selectivity in Furfural Hydrogenation Using Nanocatalysts Comprised of Ru Nanoparticles Supported on TiO₂–SiO₂. *ACS Appl Nano Mater* (2023).
82. Christopher J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. (John Wiley & Sons Ltd., 2004).
83. Vianna A.; Canuto, S., J. D. M.; F. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. (Editora Livraria da Física, 2004).

84. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **84**, 427–484 (1927).
85. Mohallem, J. R. & Prudente, F. V. Métodos Além da Aproximação de Born-Oppenheimer. in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (eds. Morgon, N. H. & Coutinho, K.) 285–319 (Livraria da Física, 2007).
86. Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89–110 (1928).
87. Castro, M. A. & Canuto, S. O Método de Hartree-Fock. in *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (eds. Morgon, N. H. & Coutinho, J.) 1–27 (Livraria da Física, 2007).
88. Morgon, N. H. & Custodio, R. Teoria do Funcional de Densidade. *Quim Nova* **18**, 44–55 (1995).
89. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
90. Lee, J. G. *Computational Materials Science: An Introduction*. (CRC Press, Taylor & Francis, 2017).
91. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
92. Duarte, H. A. & Rocha, W. R. Teoria do Funcional de Densidade. in *Metodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (eds. Morgon, N. H. & Coutinho, K.) 73–111 (Editora Livraria da Física, 2007).
93. Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Phys* **58**, 1200–1211 (1980).
94. West, A. R. *Solid state chemistry and its applications*. (John Wiley & Sons Ltd, 2014).
95. Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* **276**, 238 (1963).
96. Cococcioni, M. & de Gironcoli, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys Rev B* **71**, 35105 (2005).
97. Cococcioni, M. The LDA+U Approach: A Simple Hubbard Correction for Correlated Ground States. in *Correlated Electrons: From Models to Materials* (eds. Pavarini, E., Koch, E., Anders, F. & Jarrell, M.) vol. 2 (Forschungszentrum Jülich GmbH: Institute of Advanced Simulation, 2012).
98. Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. (Cambridge University Press., 2003).
99. Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B* **43**, 1993–2006 (1991).
100. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., 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., Scandolo, S. & Sclauzero, G. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
101. Momma, K. & Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 1272–1276 (2011).

102. Perdew, J. P. & Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* **45**, 13244–13249 (1992).
103. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* **77**, 3865–3868 (1996).
104. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* **41**, 7892–7895 (1990).
105. de Lima, G. F., de Abreu, H. A. & Duarte, H. A. Surface reactivity of the sulfide minerals. in *Chemical Modelling* (eds. Springborg, M. & Joswig, J.) vol. 10 153–182 (Royal Society of Chemistry, 2013).
106. Geerlings, P., De Proft, F. & Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem Rev* **103**, 1793–1874 (2003).
107. Khaledialidusti, R., Mishra, A. K. & Barnoush, A. Temperature-dependent properties of magnetic CuFeS₂ from first-principles calculations: Structure, mechanics, and thermodynamics. *AIP Adv* **9**, 065021: 1–11 (2019).
108. de Lima, G. F. Reatividade Química da Superfície da Calcopirita e Mecanismo de Separação da Mistura Etanol Água em Metal-Organic-Frameworks. (Universidade Federal de Minas Gerais, 2013).
109. Cordoba, E. M., Munoz, J. A., Blazquez, M. L., Gonzalez, F. & Ballester, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process. *Hydrometallurgy* **93**, 97–105 (2008).
110. Baumgartner, J. & Faivre, D. Iron solubility, colloids and their impact on iron (oxyhydr)oxide formation from solution. *Earth Sci Rev* **150**, 520–530 (2015).
111. Harris, D., Loew, G. H. & Komornicki, A. Structure and Relative Spin-State Energetics of [Fe(H₂O)₆]³⁺: A Comparison of UHF, Møller–Plesset, Nonlocal DFT, and Semiempirical INDO/S Calculations. *J Phys Chem A* **101**, 3959–3965 (1997).
112. De Abreu, H. A., Guimarães, L. & Duarte, H. A. Density-Functional Theory Study of Iron(III) Hydrolysis in Aqueous Solution. *J Phys Chem A* **110**, 7713–7718 (2006).
113. Lopes, L., de Laat, J. & Legube, B. Charge Transfer of Iron(III) Monomeric and Oligomeric Aqua Hydroxo Complexes: Semiempirical Investigation into Photoactivity. *Inorg Chem* **41**, 2505–2517 (2002).
114. Xiong, X., Hua, X., Zheng, Y., Lu, X., Li, S., Cheng, H. & Xu, Q. Oxidation mechanism of chalcopyrite revealed by X-ray photoelectron spectroscopy and first principles studies. *Appl Surf Sci* **427**, 233–241 (2018).
115. Hackl, R. P., Dreisinger, D. B., Peters, E. & King, J. A. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy* **39**, 25–48 (1995).
116. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2003).
117. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751–767 (1976).
118. Yang, Y., Liu, W. & Chen, M. A copper and iron K-edge XANES study on chalcopyrite leached by mesophiles and moderate thermophiles. *Miner Eng* **48**, 31–35 (2013).
119. Nasluzov, V., Shor, A., Romanchenko, A., Tomashevich, Y. & Mikhlin, Y. DFT+U and Low-Temperature XPS Studies of Fe-Depleted Chalcopyrite (CuFeS₂) Surfaces: A Focus on Polysulfide Species. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 21031–21041 (2019).
120. Lin, Z., Slee, T. & Mingos, D. M. P. A structural jellium model of cluster electronic structure. *Chem Phys* **142**, 321–334 (1990).

121. Zhu, G.-J., Yang, J.-H. & Gong, X.-G. Self-consistently determining structures of charged defects and defect ionization energies in low-dimensional semiconductors. *Phys Rev B* **102**, 035202 (2020).
122. Das, T. N. Saturation Concentration of Dissolved O₂ in Highly Acidic Aqueous Solutions of H₂SO₄. *Ind Eng Chem Res* **44**, 1660–1664 (2005).
123. Bazan, S. F., Duarte, H. A. & de Lima, G. F. A DFT study of the adsorption of O₂ and [Fe(H₂O)₂(OH)₃] on the (001) and (112) surfaces of chalcopyrite. *J Mol Model* **28**, 257 (2022).
124. Sim, F., St. Amant, A., Papai, I. & Salahub, D. R. Gaussian density functional calculations on hydrogen-bonded systems. *J Am Chem Soc* **114**, 4391–4400 (1992).
125. Mao, C., Wang, J., Zou, Y., Qi, G., Yang Loh, J. Y., Zhang, T., Xia, M., Xu, J., Deng, F., Ghossoub, M., Kherani, N. P., Wang, L., Shang, H., Li, M., Li, J., Liu, X., Ai, Z., Ozin, G. A., Zhao, J. & Zhang, L. Hydrogen Spillover to Oxygen Vacancy of TiO_{2-x} H_y/Fe: Breaking the Scaling Relationship of Ammonia Synthesis. *J Am Chem Soc* **142**, 17403–17412 (2020).
126. Lun Pang, C., Lindsay, R. & Thornton, G. Chemical reactions on rutile TiO₂ (110). *Chem Soc Rev* **37**, 2328 (2008).
127. Grant, F. A. Properties of Rutile (Titanium Dioxide). *Rev Mod Phys* **31**, 646–674 (1959).
128. Diebold, U. Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review. *Appl Phys A Mater Sci Process* **76**, 681–687 (2003).
129. Perron, H., Domain, C., Roques, J., Drot, R., Simoni, E. & Catalette, H. Optimisation of accurate rutile TiO₂ (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations. *Theor Chem Acc* **117**, 565–574 (2007).
130. Tait, R. H. & Kasowski, R. V. Ultraviolet photoemission and low-energy-electron diffraction studies of TiO₂ (rutile) (001) and (110) surfaces. *Phys Rev B* **20**, 5178–5191 (1979).
131. Kavathekar, R. S., Dev, P., English, N. J. & MacElroy, J. M. D. Molecular dynamics study of water in contact with the TiO₂ rutile-110, 100, 101, 001 and anatase-101, 001 surface. *Mol Phys* **109**, 1649–1656 (2011).
132. Zhang, Y., Zeng, W. & Li, Y. Computational study of surface orientation effect of rutile TiO₂ on H₂S and CO sensing mechanism. *Appl Surf Sci* **495**, 143619 (2019).
133. Izumi, Y., Iwata, Y. & Aika, K. Catalysis on Ruthenium Clusters Supported on CeO₂ or Ni-Doped CeO₂: Adsorption Behavior of H₂ and Ammonia Synthesis. *J Phys Chem* **100**, 9421–9428 (1996).
134. Liu, L., Wang, Q., Liu, Y., Gao, L., Hou, B., Jia, L. & Li, D. Theoretically predicted CO adsorption and dissociation on Ru-doped Co (100) surfaces. *Appl Surf Sci* **572**, 151476 (2022).
135. Kuang, M., Wang, Y., Fang, W., Tan, H., Chen, M., Yao, J., Liu, C., Xu, J., Zhou, K. & Yan, Q. Efficient Nitrate Synthesis via Ambient Nitrogen Oxidation with Ru-Doped TiO₂/RuO₂ Electrocatalysts. *Advanced Materials* **32**, 2002189 (2020).
136. Fajín, J. L. C., Gomes, J. R. B. & D. S. Cordeiro, M. N. Mechanistic Study of Carbon Monoxide Methanation over Pure and Rhodium- or Ruthenium-Doped Nickel Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 16537–16551 (2015).
137. Piotrowski, M. J., Ungureanu, C. G., Tereshchuk, P., Batista, K. E. A., Chaves, A. S., Guedes-Sobrinho, D. & Da Silva, J. L. F. Theoretical Study of the Structural, Energetic, and Electronic Properties of 55-Atom Metal Nanoclusters:

- A DFT Investigation within van der Waals Corrections, Spin–Orbit Coupling, and PBE+U of 42 Metal Systems. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 28844–28856 (2016).
138. Raupp, G. B. & Dumesic, J. A. Adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, and water on titania surfaces with different oxidation states. *J Phys Chem* **89**, 5240–5246 (1985).

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Estruturas iniciais relevantes

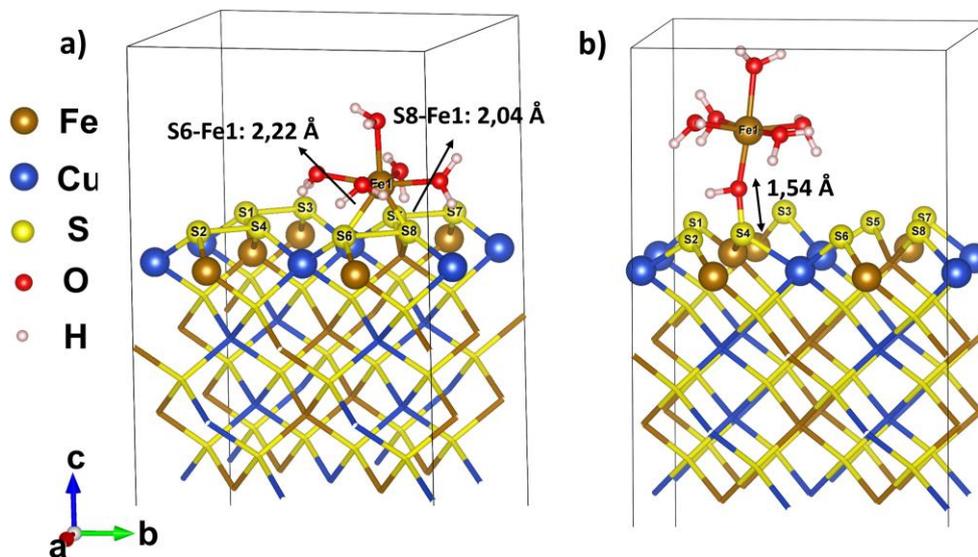


Figura A. Estrutura inicial de simulação dos modelos a) S-S-ponte- $Fe(H_2)_5$ e b) S-(OH) $Fe(H_2O)_5$ para a superfície (001)-S.

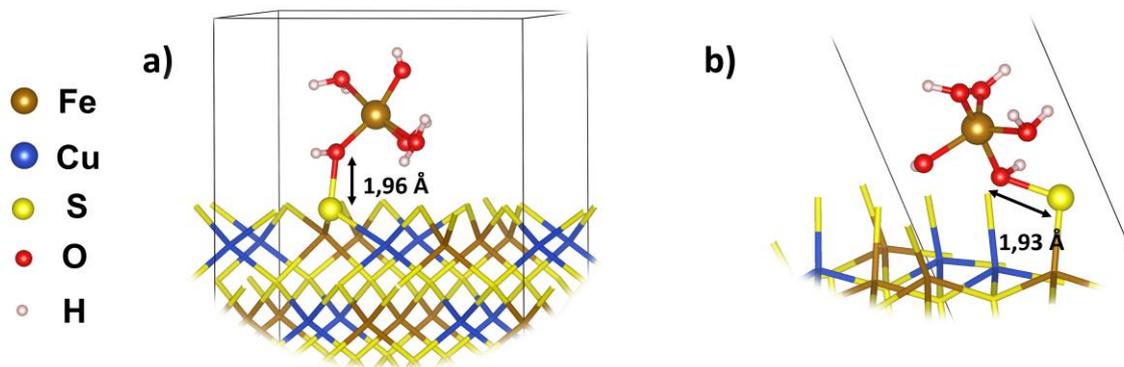


Figura B. Estrutura inicial de simulação dos modelos 1.3 para as superfícies a) (001)-S e b) (112)-S

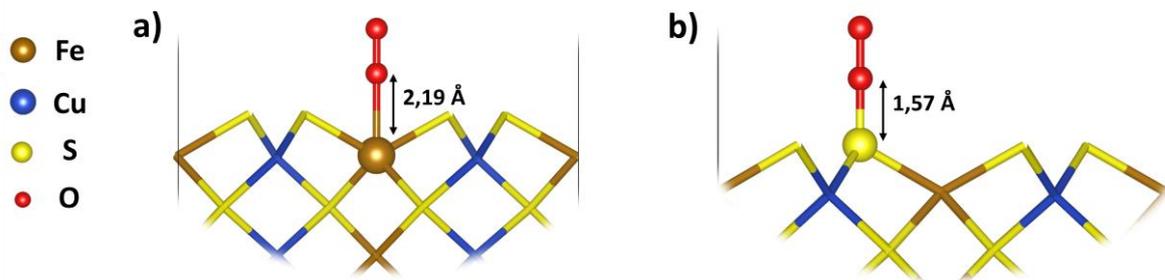


Figura C. Estrutura inicial de simulação dos modelos a) 2.2 e b) 2.4 para a superfície (001)-S

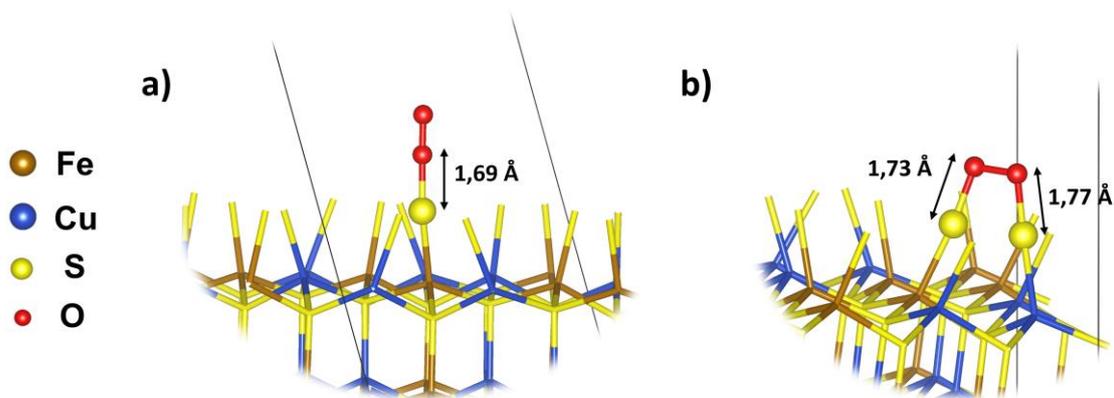


Figura D. Estrutura inicial de simulação dos modelos a) 2.4 e b) 2.6 para a superfície (112)-S

APÊNDICE 2 – Dados eletrônicos do modelo S-S-ponte-Fe(H₂O)₅ na superfície (001)-S

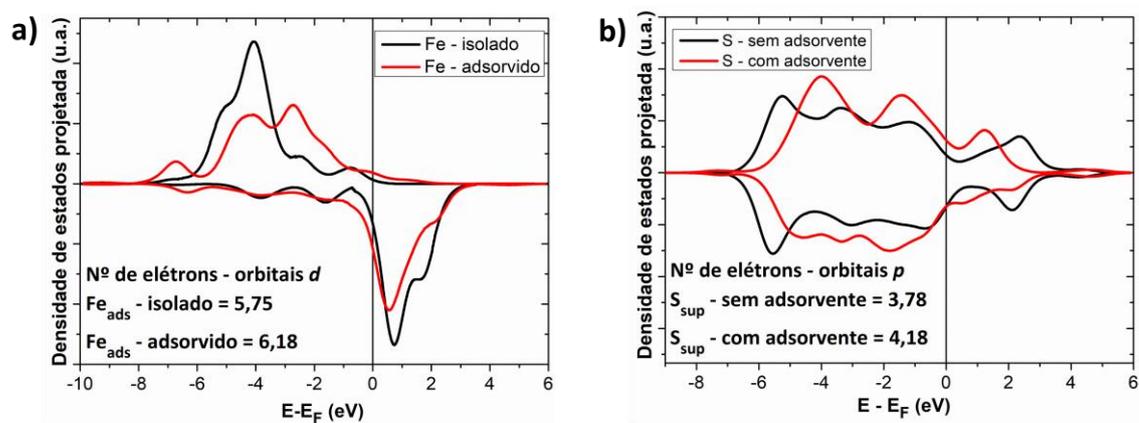


Figura E. Densidade de estados projetada **a)** nos orbitais d do átomo Fe1 e **b)** nos orbitais p do átomo S8 no modelo S-S-ponte-Fe(H₂O)₅ na superfície (001)-S. O gráfico para o átomo S6 é praticamente idêntico ao S8.

APÊNDICE 3 – Adsorção de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ na superfície (112)-S

A superfície (112)-S tem resultados semelhantes à superfície (001)-S. Novamente, a adsorção é observada entre o complexo e o átomo de ferro e não é observada com o átomo de enxofre da calcopirita, Figura B. Os dados estruturais da Tabela A auxiliam na análise estrutural.

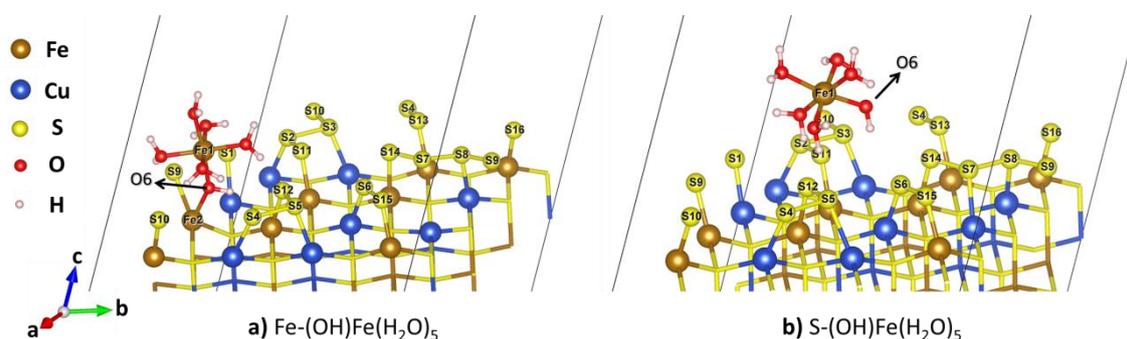


Figura F. Estruturas otimizadas dos modelos **a)** $\text{Fe}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ e **b)** $\text{S}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ para a superfície (112)-S.

Tabela A. Distância interatômicas para os modelos $\text{Fe}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ e $\text{S}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ da superfície (112)-S, seguindo a nomenclatura da Figura B.

Átomos	Distância interatômica / (Å)	
	$\text{Fe}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{S}-(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$
Fe1-O6	2,02	1,88
Fe2-O6	2,15	-
S4-O6	-	4,09
S1-S16	2,02	2,02
S6-S15		
S11-S2-S3-S10	2,10*	2,11*
S13-S4-S5-S12		
S14-S7-S8-S9		

*distâncias médias.

A formação de polissulfetos é observada em ambas as superfícies de maneira praticamente idêntica, como mostrada na Tabela A. A única diferença entre as estruturas é a adsorção (Fe2-O6) ou não (S4-O6) do complexo. Assim como na superfície (001)-S a ligação Fe1-O6 no complexo é maior quando há adsorção.

Os dados de PDOS são bastante semelhantes aos encontrados para a superfície (001)-S, Figuras 32, sendo observadas reduções e oxidações nos mesmos átomos.

Para a análise quantitativa, calculou-se as energias eletrônicas de adsorção para cada modelo, Tabela B, seguindo a reação (A).

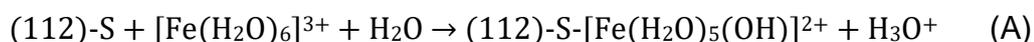


Tabela B. Energias de adsorção relativas, para a adsorção do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ na superfície (112)-S.

Modelo	$\Delta E_{\text{ads}} / \text{kcal mol}^{-1}$
Fe-(OH)Fe(H ₂ O) ₅	0,0
S-(OH)Fe(H ₂ O) ₅	5,5

Diferente de todas as outras energias relativas comparadas, para esse modelo não há contribuição de quebra/formação de ligações entre átomos de enxofre. As energias são bem próximas. Como a única diferença entre os modelos é a adsorção ou não do complexo, pode-se afirmar que a adsorção tem energia de 5,5 kcal mol⁻¹ e como não foram observadas transferências diretas de densidade eletrônica, é factível considerar que a calcopirita não oxida.

APÊNDICE 4 – Estruturas de estado de transição

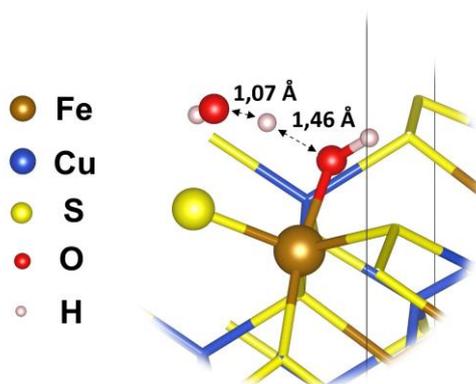


Figura G. Estrutura do estado de transição da transferência de H⁺ entre as espécies OH⁺ e H₂O na superfície (001)-S.

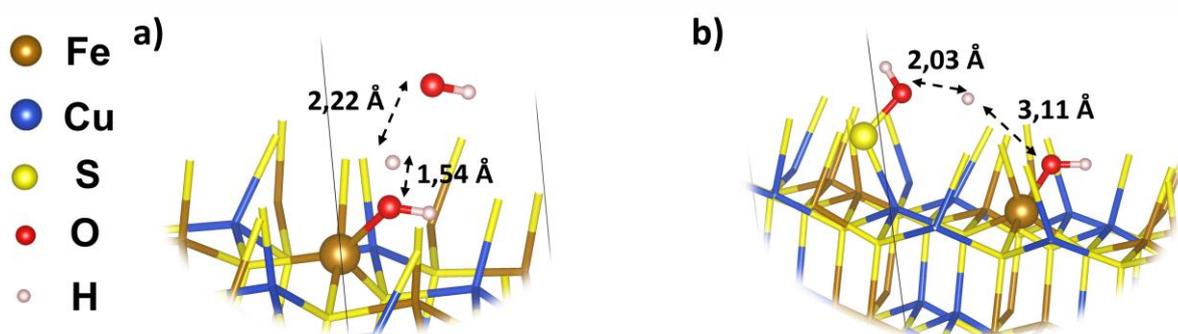


Figura H. Estruturas dos estados de transição da transferência de H⁺ entre as espécies OH⁺ e H₂O na superfície (112)-S da calcopirita envolvendo o átomo de a) S ligado a Fe e b) S ligado a Cu.

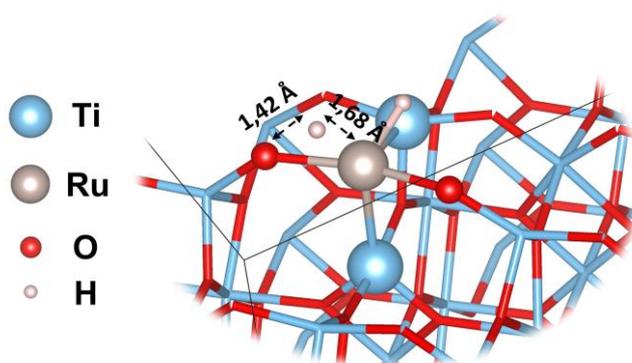


Figura I. Estrutura do estado de transição da transferência de hidrogênio no efeito *spillover* na superfície de TiO₂ dopada com Ru.