

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

Egon Campos dos Santos

Mecanismo de oxidação da pirita: Uma abordagem através de cálculos DFT.

Belo Horizonte,

2015

Egon Campos dos Santos

Mecanismo de oxidação da pirita: Uma abordagem através de cálculos DFT.

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

Belo Horizonte,

2015

S237m Santos, Egon Campos dos
2016 Mecanismo de oxidação da pirita [manuscrito] : uma
D abordagem através de cálculos DFT / Egon Campos dos
Santos. 2016.
[ix], 82 f. : il.

Orientador: Hélio Anderson Duarte.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Minerais de
sulfeto - Teses 3. Funcionais de densidade - Teses 4.
Minas - Drenagem - Teses I. Duarte, Hélio Anderson
Duarte, Orientador II. Título.

CDU 043

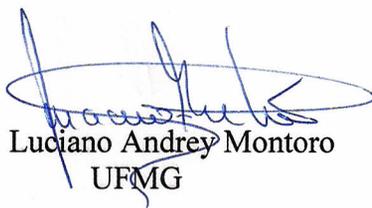
"Mecanismo de Oxidação da Pirita: Uma Abordagem Através de Cálculos DFT"

Egon Campos dos Santos

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Hélio Anderson Duarte - Orientador
UFMG



Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG



Prof. Josefredo Rodriguez Pliego Junior
UFSJ

Belo Horizonte, 28 de janeiro de 2016.

Agradecimentos

A Deus.

Aos meus pais: Regina M. Campos, Welington F. Santos.

A minha namorada Juliana Y. Kadooca.

Ao professor Hélio Anderson Duarte.

Ao professor Heitor Avelino de Abreu.

Aos colegas de laboratório: Aline, Antônio, Fernando, Guilherme Ferreira, Jessyca, Juliana, Maicon, Matheus, Mirelle, Pâmella e Paulo pela convivência, ajuda e disponibilidade.

Aos “brothers”: Diego Fernandes, Djalma B. Reis, Gabriel Libanio, Giancarlo G. Almeida, Henrique Neiva e Lucas Moreira.

Aos meus familiares.

Sumário

<i>Índice de Figuras</i>	<i>iii</i>
<i>Índice de tabelas</i>	<i>vii</i>
<i>Resumo</i>	<i>viii</i>
<i>Abstract</i>	<i>ix</i>
Capítulo 1 - Introdução e objetivos	1
Sulfetos minerais e Drenagem Ácida de Mina.....	1
A oxidação da pirita em meio aquoso.....	3
Interação da superfície da pirita com oxigênio e água.....	6
Objetivos	13
Capítulo 2 –Metodologia teórica	15
A teoria do funcional da densidade moderna	15
O Método de ondas planas para sistemas cristalinos.....	19
Pseudopotenciais em métodos de ondas planas	22
Estado de transição e NEB.....	25
Detalhes computacionais.....	29
Capítulo 3 - Adsorção de água e oxigênio na superfície (100) da pirita	33
A superfície (100) da pirita	33
A adsorção da molécula de água	39
Adsorção da molécula de oxigênio sobre os sítios de ferro	44
A adsorção da molécula de oxigênio sobre os sítios de enxofre.....	49
A coadsorção das moléculas de água e oxigênio	51
Capítulo 4 – Etapas iniciais do Mecanismo de oxidação da pirita	56
Capítulo 5 - Considerações finais	63
Capítulo 6 – Perspectivas	68
Bibliografia	71
Apêndice	A1

Índice de Figuras

<i>Figura 1- Espectro de infravermelho mostrando as espécies presentes na superfície da pirita após três horas de oxidação. A linha tracejada indica os resultados com $H_2^{16}O$, a linha sólida indica os resultados com $H_2^{18}O$. Figura retirado da literatura e adaptada.⁴⁵.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2- Estrutura cristalina da pirita. A esquerda temos o modelo molecular da pirita demonstrando os ferros octaédricos e os enxofres tetraédricos. A direita o modelo iônico da pirita com destaque para os íons S_2^{2-} e Fe^{2+}. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3- Resultados retirados da literatura mostrando a interação da água com a superfície (100) da pirita. (a)⁶⁷ espectro de UPS para diferentes quantidades de água adsorvida à 100 K. (b)⁶¹ análise térmica de TPD para o sistema $H_2O/FeS_2(100)$. (c)⁶² espectro de XPS no nível O 1s para o sistema $H_2O/FeS_2(100)$.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 4-Resultados publicados na literatura mostrando a interação entre a superfície da pirita com o gás oxigênio. (a)⁶⁵ imagem de STM da superfície (100) da pirita após a exposição de gás oxigênio. A barra de escala representa 20 Å. O quadrado branco representa a célula unitária da pirita. (b)⁶⁸ espectro no nível S 2p para a superfície fraturada da pirita antes de ser exposta ao O_2. (c)⁶⁸ espectro S 2p da pirita após 15 min exposta a uma pressão de 180 Torr de O_2. As letras A, B, C, D, E e F mostram a decomposição do espectro relacionada com as diferentes espécies de sulfetos formados na superfície. (d)⁶⁸ espectro S 2p da pirita após ser exposta a diferentes pressões parciais de O_2 e ao ar ambiente.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 5-Resultados da literatura mostrando a interação entre a superfície (100) da pirita com a mistura O_2/H_2O e diretamente com o ar ambiente.(a)⁶⁵ espectro de UPS comparando a superfície $FeS_2(100)$ com as superfícies expostas a O_2, O_2/H_2O e ar ambiente. (b)⁶² espectro de XPS no nível S 2p da superfície $FeS_2(100)$ após a exposição dos vapores H_2O, O_2 e O_2/H_2O. (c)⁶² espectro no nível Fe 2p da superfície $FeS_2(100)$ após a exposição dos vapores H_2O, O_2 e O_2/H_2O.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6- Desenho esquemático mostrando o procedimento auto consistente, o ciclo SCF, para a resolução das equações de Kohn e Sham.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 7-Desenho ilustrativo de um pseudo potencial. Observa-se que a pseudo função de onda, Ψ_{pseudo}, representada pela linha azul tracejada, oscila bastante na região mais próxima ao núcleo atômico ($r=0$).</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8- Desenho ilustrativo mostrando o funcionamento de um cálculo NEB. As bolinhas cinzas no NEB e no MEP (ou CME em português) representam as imagens. Em destaque na figura, encontram-se as componentes das forças utilizadas para convergir o NEB para o MEP. Figura retirada da literatura e adaptada.¹¹⁴</i>	<i>26</i>
<i>Figura 9- Diferentes superfícies da pirita investigadas. Estas estruturas representam os modelos $p(1x1)$ e $p(2x2)$ utilizados nos cálculos. O tamanho das estruturas ao longo de z foi colocado para os diferentes números de camadas: 6, 9, 12 e 15, como mostrados acima. As esferas amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de enxofre e ferro na superfície.....</i>	<i>35</i>

Figura 10- Estrutura eletrônica da superfície (100) da pirita. (a) Modelo baseado na Teoria do Campo Ligante que explica qualitativamente os estados eletrônicos de valência da superfície da pirita. (b) DOS projetado para os átomos de ferro e de enxofre do slab (100) da pirita. A soma total do DOS projetado (linha preta) foi colocada nesta figura. Para o cálculo do DOS foi utilizado o modelo $p(2 \times 2)$ com 6 camadas. O raio de corte de 50 Ry foi utilizado. Em (b) a densidade de estado integrada mostra os estados de valência da superfície da pirita.

..... 38

Figura 11- Estruturas otimizadas para a adsorção de água na superfície da pirita. (a) representa a adsorção molecular, (b) a adsorção dissociativa e (c) a adsorção molecular de todos os 8 sítios de ferro pentacoordenados disponíveis na superfície. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. As retas vermelhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio. Para a estrutura (c), as ligações de hidrogênio não foram destacadas com setas vermelhas. Valores em kcal mol^{-1} .

..... 40

Figura 12- Adsorção de uma molécula de oxigênio com diferentes modos de coordenação. (a) a molécula de oxigênio esta coordenado em ponte, (b) horizontalmente e (c) dissociativamente. Em (d) está representado uma estrutura de ressonância que melhor representa a estrutura da molécula de oxigênio adsorvida em (a), onde a estrutura da direita contribui mais para o híbrido de ressonância. Em (e) está mostrado em detalhe um fragmento da superfície da pirita contendo dois átomos de ferro adjacentes. Valores de E_a em kcal mol^{-1} . As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol^{-1} .

..... 45

Figura 13- Adsorção da molécula de oxigênio sobre os sítios de enxofre presentes na superfície (100) da pirita. Valores em kcal mol^{-1} . As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície.

..... 50

Figura 14- Modelos elaborados para simular a coadsorção de água e oxigênio na superfície da pirita. (a) adsorção de sete moléculas de água e uma molécula de oxigênio adsorvido em ponte. (b) adsorção de seis moléculas de água e uma molécula de oxigênio dissociada. (c) adsorção de seis moléculas de água e uma molécula de oxigênio adsorvida horizontalmente. (d) adsorção de oito moléculas de água com uma molécula de oxigênio adsorvida dissociativamente sobre os sítios de enxofre. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água e oxigênio. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol^{-1} .

..... 53

Figura 15- Formação da primeira ligação S-O a partir da adsorção em ponte do oxigênio sobre a superfície (100) da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol^{-1} .

..... 58

Figura 16- Formação dos grupos Fe(III)-OH^- a partir da adsorção horizontal e dissociativa do oxigênio sobre a superfície (100) da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol^{-1} .

..... 59

<i>Figura 17- Fragmento da superfície (100) da pirita mostrando a formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da reação entre os grupos Fe(III)-OOH, Fe(III)-OH Fe(IV)=O^{2-} e as moléculas de água do meio reacional. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol^{-1}.</i>	60
<i>Figura 18- Formação da primeira ligação S-O a partir da adsorção dissociativa da molécula de oxigênio e a partir das reação ente os grupos Fe(III)-OH na superfície com uma água do meio adsorvida fazendo ligações de hidrogênio na superfície (100) da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol^{-1}.</i>	61
<i>Figura 19- Esquema mostrando a diferença entre as reações do Tipo I e as reações do Tipo II.</i>	66
<i>Figura 20- Modos de adsorção molecular (em (a) e (b)) e dissociativa ((c) e (d)) para apenas uma molécula de água próximo a uma vacância de enxofre na superfície da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Figura reproduzida da literatura.¹⁷¹</i>	69
<i>Figura A1- Teste para o raio de corte, R_{corte}, da expansão de ondas planas usado nos cálculos do bulk da pirita. A malha de pontos K $6 \times 6 \times 6$ foi utilizada nos cálculos. Todos os valores de energia, E_p, foram subtraídos do valor de energia do raio de corte de 30 Ry (-1199,120780 Ry). Valores de E_p apresentados em kcal mol^{-1}. A diferença das energias entre o raio de corte de 55 Ry e o raio de corte de 50 Ry é de cerca de 1 kcal mol^{-1}. As posições atômicas e os parâmetros cristalinos de rede foram otimizados no processo.</i>	A1
<i>Figura A2- Teste para a malha de pontos K utilizada no cálculo do bulk da pirita. Os números de um a oito representam as respectivas malhas de pontos K, por exemplo, o número 5 representa a malha de pontos K $5 \times 5 \times 5$. Todos os valores de energia, E_p, foram subtraídos do valor encontrado para a malha $1 \times 1 \times 1$ (-1201,100248 Ry) e estão em kcal mol^{-1}. As posições atômicas e os parâmetros cristalinos de rede foram otimizados no processo. A diferença entre a energia encontrada para as malhas $5 \times 5 \times 5$ e $4 \times 4 \times 4$ é cerca de 0,01 kcal mol^{-1}.</i>	A1
<i>Figura A3- Otimização de geometria mostrando que a adsorção em ponte e horizontal não ocorre sobre os sítios de enxofre na superfície (100) da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície.</i>	A2
<i>Figura A4- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 12.</i>	A2
<i>Figura A5- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (b) e (c) da Figura 12.</i>	A3
<i>Figura A6- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 13.</i>	A3
<i>Figura A7- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 13.</i>	A4
<i>Figura 8- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (c) da Figura 13.</i>	A4

<i>Figura B1- Proposta do mecanismo de oxidação da pirita com formação de uma molécula de peróxido de hidrogênio. Dois modelos de estruturas iniciais foram propostos para iniciar as otimizações. No primeiro, ocorreria a transferência do radical hidrogênio da molécula de água para o oxohidroxo e, ao mesmo tempo, a transferência do radical hidroxido para o átomo de enxofre mais próximo. No segundo, apenas a transferência do radical hidrogênio para o oxohidroxo foi sugerido. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície.....</i>	<i>A5</i>
<i>Figura B2- Otimização de geometria mostrando que o intermediário formado após a transferência de um próton (ver Figura 18) da molécula de água na apresenta estabilidade sobre a superfície (100) ideal da pirita. As distâncias de ligação Fe-O e S-O, em angstrom (Å), estão destacadas nesta figura. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície. A5</i>	<i>A5</i>
<i>Figura B3- Formação da primeira ligação S-O a partir da adsorção em ponte do oxigênio. Estas etapas apresentaram maiores energias de ativação do que a etapa indicada na Figura 15. Valores de ΔE, E_a e H-bond em kcal mol⁻¹. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície.</i>	<i>A6</i>
<i>Figura B4- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 15.</i>	<i>A6</i>
<i>Figura B5- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (c) e (d) da Figura 15.</i>	<i>A7</i>
<i>Figura B6- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura B3.</i>	<i>A7</i>
<i>Figura B7- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (c) e (d) da Figura B3.....</i>	<i>A8</i>
<i>Figura B8- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 16.</i>	<i>A8</i>
<i>Figura B9- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (c) e (d) da Figura 16.</i>	<i>A9</i>
<i>Figura 10- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (c) da Figura 16.</i>	<i>A9</i>
<i>Figura B11- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 18.</i>	<i>A10</i>
<i>Figura B12- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (c) e (d) da Figura 18.</i>	<i>A10</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1- Diferentes funcionais de XC testados para a pirita. “a” é o parâmetro de rede do mineral e Fe-S e S-S são as distâncias de ligação presentes na pirita. Entre parênteses encontram-se os erros percentuais entre os parâmetros encontrados se comparados com os valores experimentais (Exp.) obtidos. Todos os valores apresentados nesta tabela estão em angströms (Å):</i>	34
<i>Tabela 2- Energia de superfície, γ, Eq. (2.31), avaliada para os diferentes modelos de slab da superfície (100) da pirita. p(1x1) representa a superfície baseada na célula cristalina da pirita e p(2x2) os modelos montados a partir da célula da pirita replicada ao longo do plano cartesiano xy. O raio de corte de 50 Ry foi utilizado em todos os cálculos:</i>	36
<i>Tabela 3- Parâmetros estruturais avaliados para os diferentes slabs da superfície (100) da pirita. Todos os cálculos foram elaborados com um raio de corte de 50 Ry e as malhas de pontos K utilizadas foram 5x5x1 e 1x1x1. Os números 6,9,12 e 15 indicam o número de camadas atômicas dos slabs. Entre parênteses encontram-se os erros percentuais, Eq. (2.35), entre o valor encontrados para as superfícies quando comparados com os valores DFT/PBE calculados para o bulk da pirita (Fe-S= 2,245 e S-S= 2,179) com o raio de corte de 50 Ry e a malha de pontos K 5x5x5:</i>	37
<i>Tabela 4- Parâmetros estruturais e valores das energias de adsorção, $\Delta_{ads}E_{\text{água}}$, Eq. (2.32), para a interação da água com a superfície (100) da pirita em kcal mol⁻¹. (1) representa a superfície da pirita sem nenhuma molécula água adsorvida, (2) a adsorção via mecanismo molecular da água, (3) representa o mecanismo molecular para a superfície com oito moléculas de água adsorvidas e (4) o mecanismo dissociativo para apenas uma molécula de água na superfície. $S(\hbar)$ é o valor da polarização de spin encontrada nos cálculos, “$\rho(\text{up})-\rho(\text{down})$”. Todas as distâncias de ligação estão em angstrom e os valores de $\Delta_{ads}E_{\text{água}}$ em kcal mol⁻¹. Entre parêntesis estão os erros percentuais, Eq. (2.35), entre os parâmetros dos sistemas (2), (3) e (4) se comparados com os slabs (S48 e S96) sem nenhuma água ligada na superfície, (1):</i>	41
<i>Tabela 5- Parâmetros encontrados para as estruturas otimizadas das diferentes formas da molécula de oxigênio se coordenar na superfície (100) da pirita. (1) o oxigênio coordenado em ponte, (2) horizontalmente e (3) dissociativamente. $\Delta_{ads}E_{\text{oxi}}$, Eq. (2.33), é a energia de adsorção da molécula de oxigênio em kcal mol⁻¹. $S(\hbar)$ é o valor da polarização de spin encontrada nos cálculos, “$\rho(\text{up})-\rho(\text{down})$”. Todas as distâncias de ligação estão em angstrom e os valores de $\Delta_{ads}E_{\text{oxi}}$ em kcal mol⁻¹. “2xFe(III)” indica que dois ferros encontram-se com número de oxidação +3 na superfície e “2xFe(IV)” indica dois ferros +4 na superfície. Entre parêntesis estão os erros percentuais, Eq. (2.35), entre os parâmetros dos sistemas (1), (2) e (3) se comparados com o slab S48 sem nenhuma molécula de água ligada na superfície (ver Tabela 4):</i>	46

Resumo

O conhecimento sobre a química dos sulfetos minerais e em particular o conhecimento sobre a química da pirita é de grande importância atualmente. A pirita é sulfeto mineral mais abundante na crosta terrestre geralmente associado a metais de valor econômico. Ao ser exposta ao ar atmosférico e à umidade ocorre a sua oxidação gerando as espécies SO_4^{2-} , Fe^{2+} e H^+ no meio. O ácido formado contribui, por sua vez, para a acidificação de aquíferos e leitos e pode, também, lixiviar metais pesados das rochas, contaminando o solo. Esse fenômeno é chamado de Drenagem Ácida de Mina (DAM) e resulta em importante impacto para o meio ambiente. Por causa disso, há um grande número de trabalhos científicos da pirita e de sua superfície de clivagem para entender melhor a reatividade química desse mineral na presença de oxigênio e água. Metodologias teórico-experimentais têm sido empregadas com êxito, estabelecendo assim uma imagem química sobre a reatividade de sólidos ao nível atômico e molecular. Dentre as metodologias teóricas empregadas, a DFT/ondas planas é largamente utilizada por fornecer resultados em acordo com dados experimentais e, ao mesmo tempo, apresentar custo computacional aceitável. Esta metodologia foi utilizada para investigar o mecanismo de oxidação da pirita na presença de moléculas de água e oxigênio. As propriedades (estruturais, eletrônicas, magnéticas e químicas) da pirita e de sua superfície de clivagem foram elucidadas. A superfície de clivagem foi modelada para avaliar a sua reatividade em relação aos adsorbatos oxigênio e água. A água adsorve com um valor da energia de adsorção calculado de $-14,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, um valor próximo ao encontrado experimentalmente ($\sim -10 \text{ kcal mol}^{-1}$). A adsorção do oxigênio foi avaliada com diferentes modos de coordenação com a superfície (100) da pirita. As etapas iniciais do mecanismo de oxidação da pirita e os estados de transição foram estudadas. Os mecanismos das reações que envolvem a formação das espécies: OH_2 , O^{2-} , O_2^- , OH^- e OOH^- , sobre a superfície foi determinado. Estes resultados nos levaram a uma nova proposta de mecanismo de oxidação da pirita na presença de oxigênio e água.

Palavras-chave: DFT, NEB, Sulfeto Mineral, Pirita, Drenagem Ácida de Mina

Abstract

Pyrite Oxidation Mechanism – a DFT approach

The knowledge of sulfide minerals and, particularly, the knowledge about pyrite chemical properties has great importance currently. As the most abundant sulfide mineral in the earth's crust, pyrite is the main component of mine wastes. When exposed to atmospheric air gases and humidity its oxidation generates SO_4^{2-} , Fe^{2+} and H^+ species in the medium. The acid formed contributes to acidification of aquifers and beds, and also can leach heavy metals from rocks, contaminating the soil. This phenomenon is called Acid Mine Drainage (AMD) and results in severous consequences for the environment. Because of this, there are a lot of scientific work focused on understand of pyrite reactivity in the presence of oxygen and water molecules, but in most cases available experimental techniques have no satisfactory results. Theoretical and experimental methodologies have been employed obtaining great success, establishing a chemical picture on the reactivity of solids at molecular level. Among the theoretical methodologies employed, the DFT has been widely used for providing results according to the experimental observation and, at the same time, it is able to perform calculations with a reasonable computational cost. Therefore, this study was a theoretical study of the reactivity of pyrite in the presence of water and oxygen molecules. Structural, electronic, magnetic and chemical properties of pyrite and its cleavage surface were elucidated. The DFT/PBE/Plane-waves methodology employed at this work showed good agreement with the experimental data. The cleavage surface was modeled to assess their reactivity with respect to oxygen and water adsorbates. The water molecules adsorbed with an energy of $-14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, a value close to that is found experimentally ($\sim -10 \text{ kcal mol}^{-1}$). The adsorption of oxygen was evaluated using different coordination modes with the surface (100) of pyrite. The initial steps of the pyrite oxidation mechanism have been studied. The reactions involving the formation of OH_2 , O^{2-} , O_2^- , OH^- and OOH^- species were found. With the results obtained, a new interpretation of the oxidation mechanism will be made at the end of this work.

Key-words: DFT, NEB, Mineral Sulfides, Pyrite, Acid Mine Drainage

Capítulo 1 - Introdução e objetivos

Sulfetos minerais e Drenagem Ácida de Mina

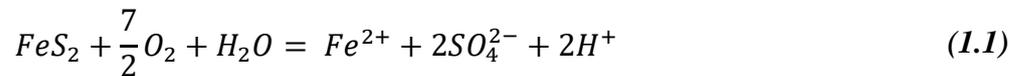
Sulfetos metálicos formam uma das classes mais importantes de minerais e são a maior fonte de metais não-ferrosos da Terra. A maioria dos sulfetos minerais estão associados com outros minerais, como óxidos de ferro ou ouro, e não existem em grande escala na crosta terrestre. A pirita (FeS_2) é o sulfeto mineral mais abundante, porém, a pirrotita ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$), a galena (PbS), a esfarelita (ZnS), a calcopirita (CuFeS_2) e a calcocita (Cu_2S) também participam da composição mineral das rochas sulfídicas.¹ A importância dos sulfetos minerais não é limitada apenas às atividades de mina e seus aspectos geológicos, vários novos materiais tecnológicos têm sido sintetizados explorando as propriedades de semicondutor desses minerais. Suas aplicações são amplas: produção de células solares² e fotoquímicas,^{3,4} baterias sólidas e em catálise heterogênea.⁵ Outro ponto importante sobre os sulfetos minerais é a sua capacidade de catalisar reações químicas responsáveis pelo surgimento da vida na Terra.^{6,7}

Além da sua importância mineral, econômica e biológica, os sulfetos também são importantes pelo ponto de vista ambiental. Esses materiais ao serem expostos ao ar e umidade, devido as atividades antropogênicas ou da natureza, são oxidados formando ácido sulfúrico no meio. Esse ácido contribui para acidificar aquíferos e lixiviar metais pesados das rochas. Esse fenômeno é chamado de Drenagem Ácida de Mina (DAM)⁸ ou Drenagem Ácida de Rocha (DAR)⁸ e resulta em várias consequências para o equilíbrio dos sistemas biológicos e químicos encontrados no meio-ambiente. Um grande problema relacionado com a DAM⁸ é a acidificação dos aquíferos perto das áreas mineradoras, isso afeta diretamente toda a biodiversidade em torno das áreas atingidas, principalmente as espécies biológicas que vivem em regiões superficiais dos rios e lagos.⁸ A oxidação dos sulfetos minerais afeta diretamente a qualidade do solo, isso ocorre, principalmente, devido a liberação de metais pesados (tais como Hg, Cd e As) imobilizados no ambiente.

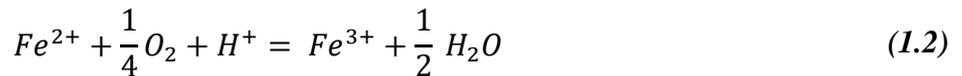
Sulfetos estão geralmente associados com outros minerais economicamente importantes e por isso diferentes processos de extração de metais são utilizados nas mineradoras.^{8,9} Bactérias podem acelerar o processo de formação dos produtos da DAM, contudo, a atividade intensiva de mina aumenta significativamente a quantidade dos produtos gerados a partir da oxidação de sulfetos minerais. Os fatores primários que determinam a taxa de ácido formado são: (1) pH; (2) temperatura; (3) quantidade de oxigênio disponível na fase gasosa; (4) concentração de oxigênio no meio aquoso; (5) A atividade química do íon Fe^{3+} ; (6) a área superficial exposta

do mineral; (7) a energia de ativação necessária para iniciar a reação; e (8) a atividade biológica. De modo geral, fatores químicos, biológicos, físicos e antropogênicos são importantes para determinar a taxa de acidificação do meio.

As reações de formação de ácido no meio podem ser melhores explicadas levando em consideração a oxidação da pirita.^{8,10,11} Ela é o sulfeto mineral mais abundante e seus estudos servem de referência para o estudo de outros minerais sulfetos.¹² A primeira reação importante é a dissolução desse mineral com formação de sulfato (SO_4^{2-}), íons Fe^{2+} e hidrônio (H^+) no meio aquoso. Na presença de água e oxigênio, a oxidação da pirita pode ser descrita como mostrado na Eq. (1.1), onde inicialmente os átomos de enxofre na superfície da pirita são oxidados de NOx -1 para NOx +6. Os átomos de ferro permanecem com o estado de oxidação +2 durante o processo.



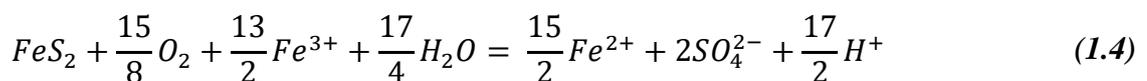
As espécies Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ representam o total de sólido dissolvido e o aumento da acidez do meio. Uma vez que o sistema se encontra em meio neutro, o que geralmente acontece no início da DAM, ocorre uma gradativa acidificação do meio. Se o meio for oxidante o suficiente (o que vai depender principalmente da concentração de oxigênio dissolvido no meio e do pH), parte do ferro oxida para Fe^{3+} , de acordo com a equação abaixo.



Na faixa de pH entre 2,3 e 3,5, os íons de Fe(III) precipitam na forma de $Fe(OH)_3$, deixando baixa concentração de Fe^{3+} em solução. Caso não ocorra a precipitação do íon Fe^{3+} , este íon pode oxidar a pirita, como mostra a equação a seguir.



Da mesma forma, a equação global que pode ser utilizada para entender a oxidação da pirita pode ser representada pela Eq. (1.4) (combinação entre as Eqs. (1.1), (1.2) e (1.3)).



Quimicamente, as Eqs. (1.1), (1.2) e (1.3) representam, passo a passo, o processo da DAM. Apesar dessas equações terem sido mostradas separadamente, ocorre, na verdade, um

ciclo auto catalítico de oxidação da superfície. Pela Eq. (1.1) ocorre a dissolução da pirita e formação do Fe^{2+} no meio. E este, de acordo com a Eq. (1.2), pode oxidar no meio para formar Fe^{3+} . Apesar do mecanismo da atuação do Fe^{3+} sobre a superfície da pirita não ser completamente entendido, este íon pode atuar sobre a superfície e oxidá-la, Eq. (1.3). Quanto maior a concentração de Fe^{3+} disponível no meio, maior será a taxa de oxidação da pirita. Essas três reações formam um ciclo, e o processo global pode ser escrito pela Eq. (1.4), caso não ocorra a precipitação do Fe^{3+} na forma de hidróxido.

A oxidação da pirita em meio aquoso

A oxidação da pirita em meio aquoso é largamente estudada pois está relacionada ao fenômeno da DAM. Grande parte do esforço de pesquisa é direcionada para a compreensão do seu mecanismo ao nível molecular, porém, mesmo com um número considerável de artigos e trabalhos de revisão, o mecanismo que envolve a formação de sulfato e ácido a partir da pirita, Eq. (1.1), ainda permanece pouco entendido. Como sugerido pela maioria dos autores, o processo de oxidação em meio aquoso envolve uma série de etapas elementares no seu mecanismo. Basolo e Pearson¹³ sugeriram que a reação envolve pelo menos sete etapas de transferência de elétrons. Outros trabalhos sugeriram que a natureza das etapas elementares do processo de oxidação da pirita seguem um processo redox.¹⁴⁻²⁰ O processo de oxidação da pirita é bastante complexo, pois, como o mineral é semicondutor e as reações envolvidas possuem caráter eletroquímico, os elétrons podem se mover ao longo da superfície gerando regiões anódicas e catódicas. Além disso, as propriedades de semicondutor da pirita são dependentes da composição do mineral que pode variar de acordo com as diferentes regiões em que o mineral se encontra.

Para formular o mecanismo de oxidação da pirita é necessário entender: quais as espécies controlam a velocidade de reação, estimar a energia de ativação do processo oxidativo e identificar os intermediários envolvidos na reação. Vários mecanismos de oxidação para a pirita foram propostos, porém é muito difícil provar qual o mecanismo que estaria envolvido no processo global de oxidação. A maioria dos estudos de cinética reportados²¹⁻²⁵ indicaram altos valores de energias de ativação para o processo ($33-92 \text{ kJ mol}^{-1}$), o que sugere um controle químico do processo oxidativo. Em outras palavras, a etapa determinante do processo oxidativo envolve a quebra e a formação de ligação química na superfície da pirita. Além disso, os autores argumentam que esse valor de energia de ativação não justificaria o controle cinético devido à difusão das espécies sobre a superfície ou no meio.

Devido a sua complexidade, a oxidação da pirita foi avaliada variando diferentes condições do meio: pH, potencial eletroquímico (Eh), concentração dos oxidantes (O_2 e Fe^{3+}), agitação, composição mineral, diâmetro das partículas e temperatura.^{14,15,21-24,26-28} King e Lewis²⁸ mostraram que o aumento da temperatura aumenta a taxa de dissolução da pirita, enquanto que aumentar a agitação do meio não afeta significativamente o processo de dissolução. Nicholson e colaboradores²⁴ mostraram que a taxa de oxidação é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas de pirita. Esse resultado sugere que a superfície da pirita desempenha um papel importante na adsorção dos reagentes e no processo de transferência de elétron entre os reagentes e a superfície da pirita.

A influência do pH, do Eh e das diferentes amostras de pirita na reação de oxidação foi estudada inicialmente por Garrels e Thompson²⁹ e posteriormente avaliado por Singer e Stumm.³⁰ Esses dois trabalhos são os mais citados no que se refere ao processo de oxidação da pirita. A composição de amostras de pirita retiradas de diferentes regiões foram avaliadas por Garrels e Thompson.²⁹ Traços de outros elementos {Cu, Zn, Ni, Co, Ag, As, Ti, Mg, Mn, Al e Si} foram observados na composição mineral das amostras. Garrels e Thompson²⁹ mostraram que a taxa de oxidação variam para as diferentes amostras analisadas, porém, foi sugerido pelos autores que o mecanismo de oxidação deve ser o mesmo para todas as amostras analisadas. Garrels e Thompson²⁹ também mostraram que o Eh da solução depende das concentrações das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} do meio. Singer e Stumm³⁰ avaliaram a influência do pH no processo de oxidação da pirita. O processo de oxidação na presença do Fe^{3+} e do O_2 mostrou que em pH abaixo de 3,5 a velocidade de reação não é afetada pelo pH do meio. A etapa determinante nestas condições é a oxidação do Fe^{2+} pelo O_2 dissolvido. Em pH acima de 3,5 a etapa determinante do processo é a de formação de sulfatos na superfície da pirita.

A concentração de O_2 e Fe^{3+} no meio aumenta significativamente a taxa de dissolução da pirita. Os dois oxidantes juntos oxidam a superfície mais facilmente que quando os dois oxidantes são adicionados individualmente no meio.^{18-20,31-44} Moses *et al.*¹⁵ avaliaram as taxas de oxidação da pirita à temperaturas de 22-25 °C em solução saturada com oxigênio (O_2) e o Fe^{3+} . Nas soluções contendo o O_2 e o Fe^{3+} , um aumento inicial da quantidade de sulfato formado foi observado em toda a faixa de pH avaliada (2-9), porém a taxa de formação de sulfatos diminui consideravelmente após um pequeno período de tempo. Moses e Herman,¹⁴ avaliaram a oxidação da pirita apenas com a adição de Fe^{3+} no meio. A oxidação da pirita não foi observada, contudo, foi observada a formação de sulfatos após a adição de oxigênio no meio. Esse resultado indica que o oxigênio é indispensável para que ocorra a oxidação da pirita. Os

experimentos com a adição apenas do oxigênio no meio mostraram que a taxa de oxidação da superfície diminui pela metade, se comparado com o observado no meio contendo os dois oxidantes O_2 e Fe^{3+} . Os dois trabalhos mostram a formação de diferentes intermediários contendo enxofre e oxigênio (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_nO_6^{2-}$). McKibben e Barnes, em um experimento a $30\text{ }^\circ\text{C}$ e em pH ácido mostrou que o sulfato é o produto dominante produzido.

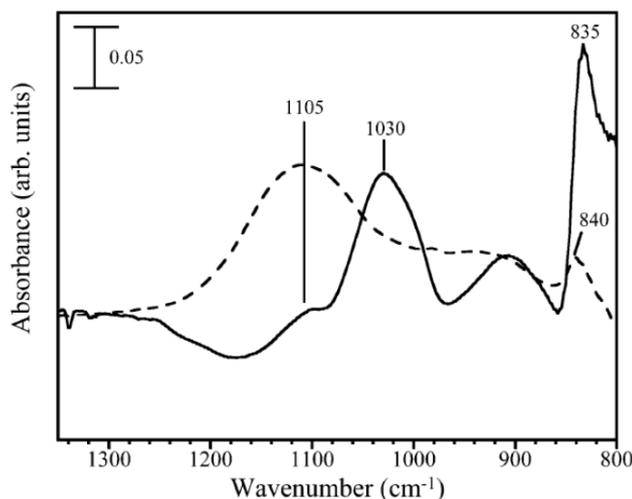


Figura 1- Espectro de infravermelho mostrando as espécies presentes na superfície da pirita após três horas de oxidação. A linha tracejada indica os resultados com $H_2^{16}O$, a linha sólida indica os resultados com $H_2^{18}O$. Figura retirado da literatura e adaptada.⁴⁵

Uma estratégia valiosa para entender os detalhes microscópicos da dissolução da pirita é desenvolvendo experimentos com água isotopicamente marcada ($H_2^{18}O$). Vários trabalhos focaram no entendimento da origem dos átomos de oxigênio nos produtos sulfatos formados. A maioria dos oxigênios incorporados nos sulfatos vêm das moléculas de água e apenas uma pequena fração dos átomos de oxigênio da molécula de oxigênio é encontrada nos produtos sulfatos.^{31,43,45,46} Bailey e Peters⁴⁷ foram os primeiros a encontrar essa evidência, posteriormente os resultados foram confirmados por Taylor *et al.*⁴⁶ Ambos os experimentos foram desenvolvidos em condições ácidas (pH 2), analisando uma ampla faixa de temperatura (0-130 $^\circ\text{C}$) e diferentes pressões parciais de O_2 (176, 476 e 976 psi). O sulfato formado foi precipitado com $Pb(ClO)_2$ e o resíduo sólido foi decomposto produzindo os gases SO_2 e CO_2 , que foram analisados em um espectrômetro de massas. Reedy e colaboradores⁴³ mostraram que a água é a principal fonte do oxigênio utilizando espectroscopia vibracional. O sulfato formado foi precipitado com $BaCl_2$ e o sólido formado foi analisado pelas espectroscopias de FT-IR e Raman. Os espectros do sólido obtidos, $BaSO_4$, foram comparados com outros resultados

obtidos na literatura.⁴⁸ Além dos estudos experimentais, modelos baseados na teoria do orbital molecular previram que a água deve ser a fonte dos átomos de oxigênio nos produtos sulfatos.⁴⁹

A origem do oxigênio nos sulfatos formados nos experimentos de oxidação em fase gasosa é aparentemente mais complicada de se prever. Usher *et al.*^{45,50} estudaram em dois trabalhos a oxidação da pirita por análise de HATR-IR (do inglês- *Horizontal Attenuated Total Reflectance - Infrared Spectroscopy*). No primeiro trabalho,⁴⁵ foi feito um estudo da oxidação da pirita à temperatura de 25 °C e em pH 5. No experimento utilizando H₂¹⁶O foi observado em 1105 cm⁻¹ uma banda característica do estiramento assimétrico do S¹⁶O₄²⁻, Figura 1. Essa mesma região espectral foi associada a formação de sulfatos de acordo com estudos prévios publicados.⁵¹ O experimento utilizando H₂¹⁸O apresentou um deslocamento para 1030 cm⁻¹, que foi associado com a formação do S¹⁸O₄²⁻. Mesmo utilizando água marcada, uma pequena componente do espectro indicou a formação S¹⁶O₄²⁻, porém a banda mais intensa observada indicou a espécie S¹⁸O₄²⁻, Figura 1. Esse fato confirmou a hipótese que os oxigênios dos sulfatos vêm das moléculas de água, porém deixa claro que reações paralelas ocorrem sobre a superfície da pirita no processo de oxidação. As bandas observadas entre 900 e 800 cm⁻¹ foram associadas à formação do oxidroxo de ferro sobre a superfície da pirita. Essa região apresentou um pequeno deslocamento (~5 cm⁻¹), o que sugere que o átomo de oxigênio observado no oxidroxo de ferro seja oriundo das moléculas de oxigênio. No segundo trabalho, Usher *et al.*⁵⁰ investigaram a reação da pirita exposta a água e oxigênio individualmente, e na mistura O₂/H₂O. Todos os resultados obtidos com H₂¹⁸O foram comparados com os resultados obtidos com H₂¹⁶O. Os experimentos indicaram três diferentes comportamentos de oxidação da pirita: (1) quando a pirita é exposta apenas à água, não ocorre a oxidação com formação de sulfatos, (2) quando exposta à apenas o oxigênio, ocorre uma pequena formação de sulfatos no meio, (3) e quando exposta à mistura O₂/H₂O ocorre a maior formação de sulfatos no meio.

Interação da superfície da pirita com oxigênio e água

Um grande número de estudos experimentais do *bulk* e da superfície da pirita foi feito, contudo, e na maioria dos casos, propriedades como: a estrutura das superfícies, a natureza dos defeitos gerados no processo de clivagem do mineral e o mecanismo químico de oxidação das superfícies são difíceis de serem investigados por técnicas experimentais disponíveis para análise. Em especial, técnicas espectroscópicas da ciência de superfície têm sido utilizadas para identificar os intermediários envolvidos no processo de dissolução da pirita, principalmente os intermediários envolvidos no início do processo oxidativo. Diferentes amostras da pirita foram

avaliadas, no entanto, a amostra da pirita clivada em vácuo possibilita obter maior precisão para identificar as componentes do espectro relacionadas com as espécies encontradas na superfície da pirita vazia ou na presença de diferentes adsorbatos. Além disso, essas técnicas permitem identificar diferentes sítios de adsorção sobre a superfície clivada da pirita, os quais influenciam na reatividade da pirita em relação a diferentes adsorbatos estudados.

Os primeiros trabalhos estiveram focados no entendimento da estrutura cristalina da pirita.⁵²⁻⁵⁵ A pirita cristaliza na temperatura ambiente no sistema cúbico de face centrada, e pertence ao grupo espacial Pa3 (#205). Dentro da sua célula unitária encontram-se quatro unidades de FeS₂. Sua estrutura pode ser melhor compreendida comparando seu empacotamento cristalino com o do NaCl. A partir da estrutura iônica do NaCl, trocando os íons Na⁺ por Fe²⁺, e cada um dos ânions Cl⁻ por S₂²⁻, é possível representar o arranjo cristalino da pirita, Figura 2. Na estrutura da pirita todos os átomos de ferro estão ligados a seis átomos de enxofre formando um arranjo octaédrico. Cada átomo de enxofre está ligado a três átomos de ferro e um átomo de enxofre, formando sítios tetraédricos. Olhando a estrutura como um todo, a pirita possui apenas duas ligações distintas: Fe-S e S-S. As ligações Fe-S são, por simetria, equivalentes. Da mesma forma as ligações S-S dos dímeros S₂²⁻.

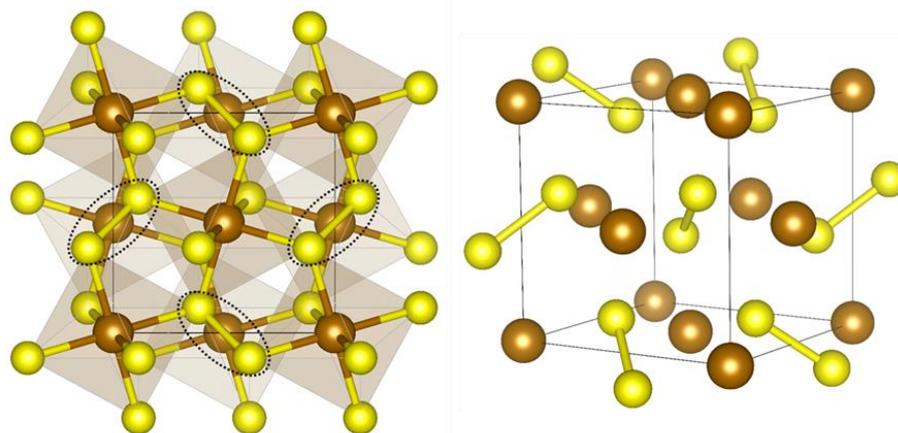
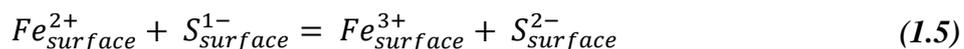


Figura 2- Estrutura cristalina da pirita. A esquerda temos o modelo molecular da pirita demonstrando os ferros octaédricos e os enxofres tetraédricos. A direita o modelo iônico da pirita com destaque para os íons S₂²⁻ e Fe²⁺. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície.

O mecanismo de formação da ligação entre os átomos de ferro e enxofre da pirita foi proposto por Bither *et al.*⁵⁶ baseado na teoria do campo ligante (TCL). Esse mecanismo foi confirmado por vários estudos experimentais de estrutura eletrônica.⁵²⁻⁵⁵ No campo octaédrico composto pelo íon metálico (Fe²⁺) e pelos seis átomos de enxofre (S⁻) ocorre o desdobramento

dos orbitais d do ferro resultando nos orbitais e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) que estão vazios pois o íon de ferro é de spin baixo, ocorrendo o desdobramento resultando nos orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) completamente preenchidos. O número de oxidação formal do ferro é $2+$ e a carga é neutralizada pelo grupo S_2^{2-} . As seis ligações Fe-S do tipo σ são formadas pela combinação (sobreposição) dos orbitais $4s$ vazios do ferro, os orbitais do tipo e_g (que apontam ao longo da ligação Fe-S) e, finalmente, os orbitais híbridos do tipo sp^3 do enxofre. Recentemente, um trabalho teórico-experimental confirmou todos esses resultados encontrados para a pirita.⁵⁷

Existe um número significativo de estudos focados em entender a estequiometria e a estrutura eletrônica da superfície limpa da pirita. Pettekofer *et al.*⁵⁸ examinaram a superfície (100) da pirita, por XPS utilizando radiação em sincrotron. Essa pesquisa concluiu que existem, pelo menos, três contribuições distintas para a região S 2p do espectro fotoeletrônico relacionadas com os grupos contendo enxofre. Estas são: a componente do dímero S_2^{2-} do *bulk* (em 162,7 eV), a componente do dímero S_2^{2-} na superfície (em 162 eV), e a componente em 161,2 eV que foi atribuída a defeitos na superfície. Nesbitt *et al.*⁵⁹ sugeriram um possível cenário químico que justifica a componente em 161,2 eV observada. Foi proposto que no momento da clivagem da pirita ocorre a quebra da ligação S-S do dímero S_2^{2-} , formando a espécie monossulfeto sobre a superfície. Baseado nisso, os autores sugeriram duas possibilidades para justificar as diferentes espécies de enxofre sobre a superfície clivada. A primeira possibilidade seria que, devido a presença de Fe^{2+} na superfície, poderia ocorrer a redução do íon S^- para S^{2-} , como demonstrado na equação química abaixo.



Ou, em uma segunda possibilidade, foi sugerido a seguinte reação:



onde não ocorre a oxidação do sítio Fe(II). As quantificações encontradas para os resultados obtidos no espectro Fe $2p_{3/2}$ sugeriram que 40% dos estados totais estão associados aos íons Fe^{3+} , essa mesma porcentagem mostrou-se consistente com a população de monossulfetos na superfície clivada da pirita. O espectro Fe $2p_{3/2}$ também mostrou a formação de multipletos gerados pelo desemparelhamento dos elétrons de valência dos sítios de ferro da superfície da pirita. Esse resultado sugeriu a formação do íon Fe(III) com configuração de spin quarteto. Os resultados mostraram que o esquema mostrado na Eq. (1.5) estaria mais consistente com os resultados obtidos.

Ao longo de décadas em que a pirita é investigada, técnicas foram aperfeiçoadas para a investigação da sua superfície e no estudo da reatividade da pirita para uma variedade de

moléculas com o objetivo de entender melhor como os adsorbatos se coordenam e como eles reagem na superfície. Tais adsorbatos incluem: H_2O ,^{58,60-65} O_2 ,⁶⁵⁻⁶⁷ H_2S ,⁶¹ CH_3OH ,⁶⁰ e Br_2 .⁶⁷ Sendo que o estudo da adsorção de água e oxigênio tem sido utilizado para obter uma imagem microscópica (ao nível molecular) dos primeiros passos dos mecanismos de oxidação. Do ponto de vista da ciência de superfície, a pirita é o modelo utilizado para obter *insights* dos processos químicos e físicos que ocorrem sobre a superfície de outros sulfetos minerais.

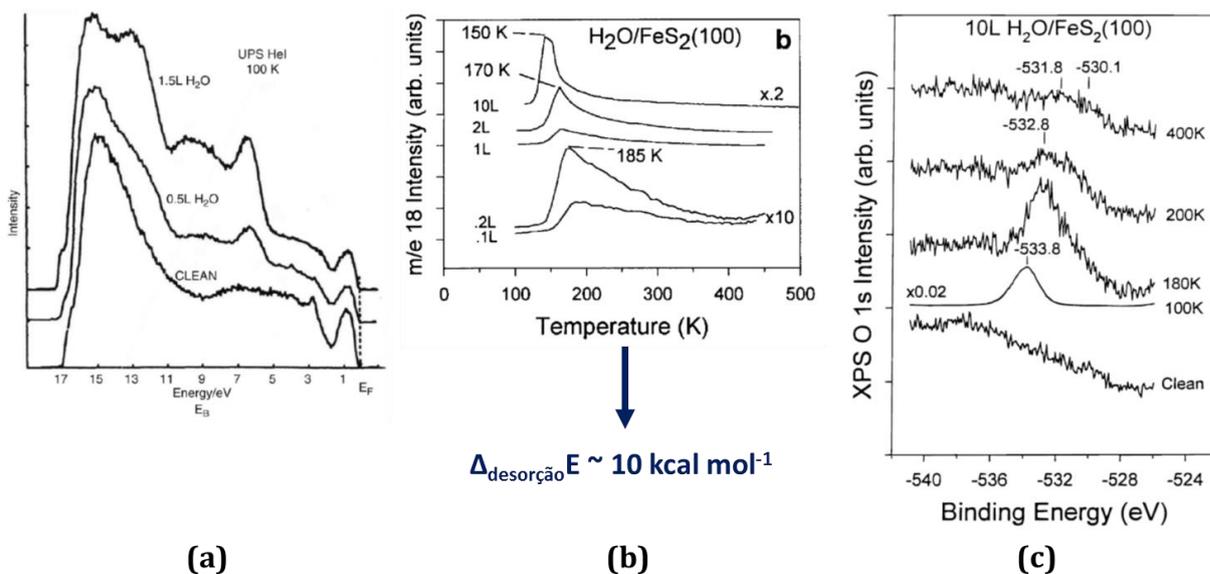


Figura 3- Resultados retirados da literatura mostrando a interação da água com a superfície (100) da pirita. (a)⁶⁷ espectro de UPS para diferentes quantidades de água adsorvida à 100 K. (b)⁶¹ análise térmica de TPD para o sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{FeS}_2(100)$. (c)⁶² espectro de XPS no nível O 1s para o sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{FeS}_2(100)$.

O primeiro trabalho que estudou o mecanismo de interação entre a água e a superfície da pirita foi feito por Pettenkofer *et al.*⁵⁸ Neste trabalho foi investigado a adsorção de água sobre a superfície (100) da pirita. A análise espectroscópica de UPS (do inglês- Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), Figura 3, foi utilizada para mostrar que a água adsorve via mecanismo molecular à temperatura de 100 K. Padrões associados com os orbitais moleculares da água adsorvida molecularmente foram identificados nas regiões do espectro próximas a 6, 10 e 13 eV. Estudos baseados em análises de XPS elaborados por Nesbitt e Muir,⁶⁴ e Knipe *et al.*⁶³ encontram uma baixa reatividade da superfície da pirita em relação à água. Com a exposição da superfície da pirita à água não ocorre nenhuma mudança significativa nas características dos espectros Fe 2p e S 2p, porém os resultados das análises do espectro O 1s de XPS mostram a existência de OH^- e O^{2-} junto com algumas moléculas de água adsorvidas. O que sugere que algumas moléculas de água se adsorvem dissociativamente sobre a superfície da pirita.

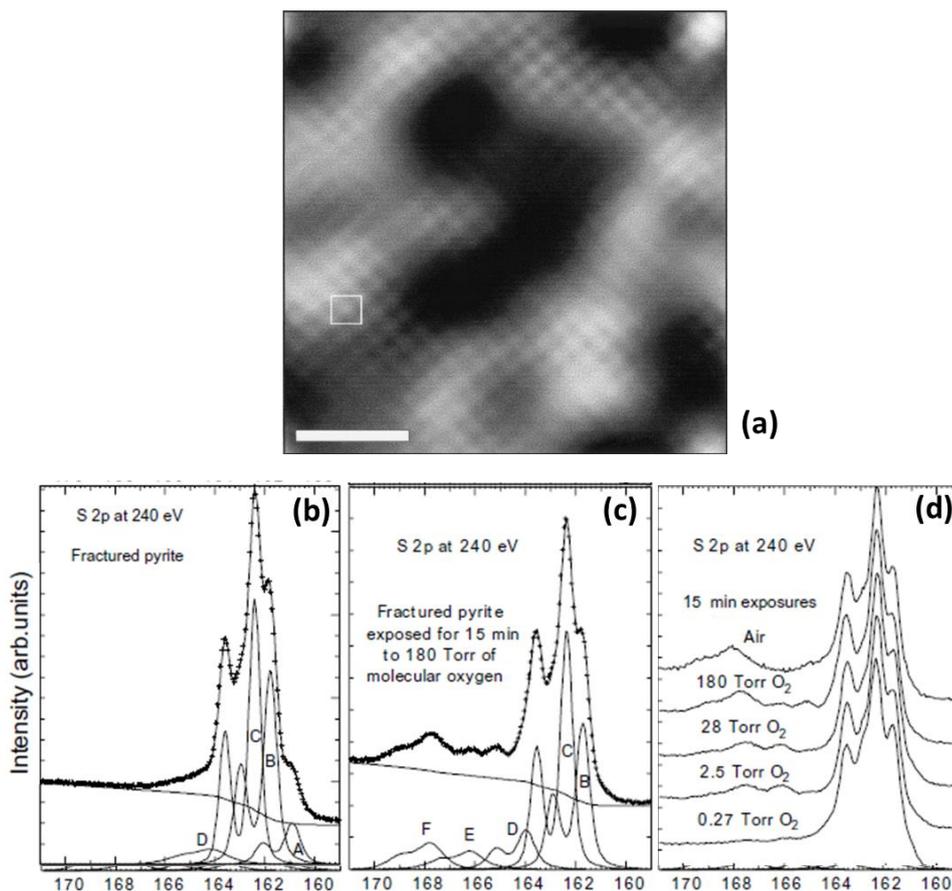


Figura 4-Resultados publicados na literatura mostrando a interação entre a superfície da pirita com o gás oxigênio. (a)⁶⁵ imagem de STM da superfície (100) da pirita após a exposição de gás oxigênio. A barra de escala representa 20 Å. O quadrado branco representa a célula unitária da pirita. (b)⁶⁸ espectro no nível S 2p para a superfície fraturada da pirita antes de ser exposta ao O₂. (c)⁶⁸ espectro S 2p da pirita após 15 min exposta a uma pressão de 180 Torr de O₂. As letras A, B, C, D, E e F mostram a decomposição do espectro relacionada com as diferentes espécies de sulfetos formados na superfície. (d)⁶⁸ espectro S 2p da pirita após ser exposta a diferentes pressões parciais de O₂ e ao ar ambiente.

Guevremont *et al.*⁶⁰⁻⁶² fizeram um estudo mais detalhado da adsorção de água sobre a superfície (100) da pirita. As análises de TPD (do inglês- Temperature Programmed Desorption), PAX (do inglês- Photoemission of Adsorbed Xenon) e XPS foram usadas para estudar a química da superfície da água após a adsorção em temperaturas baixas (próximo a 80 K) e após o aquecimento até 500 K. Os resultados da TPD, Figura 3, mostraram um largo pico entre 150 e 350 K. A análise de TPD junto com a análise de XPS sugeriu que a energia de desorção de água na superfície (100) estequiométrica da pirita foi de $\sim 10 \text{ kcal mol}^{-1}$, com uma temperatura de desorção máxima de 185 K. Os resultados de PAX indicaram que a água adsorve em diferentes sítios sobre a superfície (100) da pirita. Dados de XPS,⁶² Figura 3, sugeriram que a maioria das moléculas de água são adsorvidas molecularmente na superfície do mineral à temperatura ambiente, mas uma pequena parte da água apresenta-se dissociada. Este último

resultado foi evidenciado no espectro no nível O 1s, Figura 3. Ainda no mesmo trabalho,⁶⁰ foi proposto que a água dissocia-se sobre as porções não estequiométricas (defeituosas) da superfície da pirita. Kendelewicz *et al.*⁶⁸ investigaram a interação da água com a pirita usando análises de XPS em sincrotron. Eles não observaram nenhum produto da oxidação do enxofre quando a superfície da pirita é exposta apenas ao gás de água, o que mostra que a água não oxida os sítios de Fe(II) na superfície da pirita.

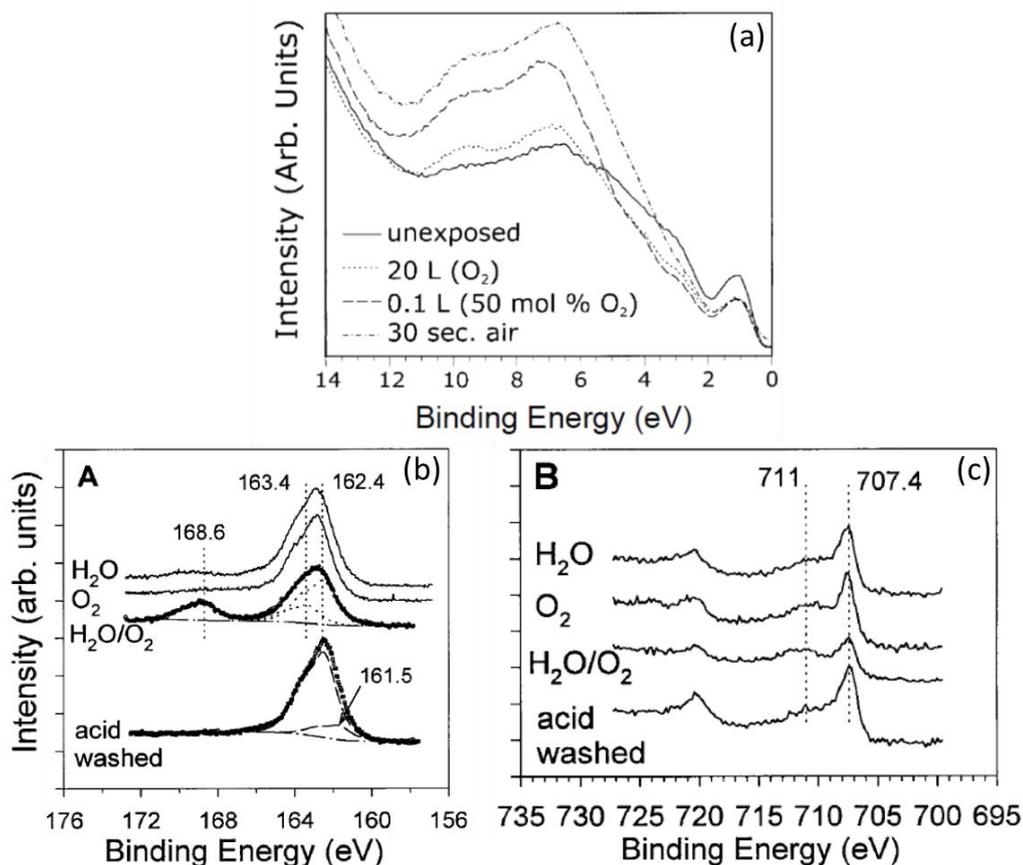


Figura 5-Resultados da literatura mostrando a interação entre a superfície (100) da pirita com a mistura O₂/H₂O e diretamente com o ar ambiente. (a)⁶⁵ espectro de UPS comparando a superfície FeS₂(100) com as superfícies expostas a O₂, O₂/H₂O e ar ambiente. (b)⁶² espectro de XPS no nível S 2p da superfície FeS₂(100) após a exposição dos vapores H₂O, O₂ e O₂/H₂O. (c)⁶² espectro no nível Fe 2p da superfície FeS₂(100) após a exposição dos vapores H₂O, O₂ e O₂/H₂O.

Análises em ultra vácuo também conseguiram caracterizar a interação entre as moléculas de oxigênio com a superfície (100) da pirita. Os estudos mais antigos investigaram em vácuo a interação oxigênio-pirita.⁶⁹ Essa pesquisa, utilizou a técnica espectroscópica de AES (do inglês- *Auger electronic spectroscopy*) e EELS (do inglês- *Electron Energy Loss Spectroscopy*). Nesse trabalho foi encontrado que após a exposição da pirita a uma atmosfera de gás oxigênio, ocorre a oxidação dos sítios de ferro na superfície. Rosso *et al.*⁶⁵ investigaram

a reação do O₂ com a pirita por análise de UPS e STM (do inglês- *Scanning Tunneling Microscopy*). Os resultados de UPS mostraram padrões no espectro associados com a formação de ligações Fe-O₂. A Figura 4 mostra uma imagem de STM da pirita após a exposição em O₂ à temperatura ambiente. Os pontos brilhantes na imagem representam os sítios de ferro não oxidados na superfície da pirita, já as regiões escuras na imagem estão relacionadas com os sítios de ferro oxidados. Segundo os autores, as regiões escuras ocorrem no experimento devido à diminuição da densidade de estados do ferro, que dominam as bandas de valência da superfície (100) da pirita. Kendelewicz e colaboradores⁶⁸ mostraram por análise de XPS em sincrotron que enquanto apenas a exposição em água não leva a oxidação dos enxofres na superfície, a exposição a uma atmosfera (1atm) de gás oxigênio leva a oxidação dos enxofres na superfície (fato observado no espectro de XPS no nível S 2p em 169 eV), Figura 4. Esse fato está associado, em parte, à eliminação da componente do espectro relacionada com os monossulfetos (componente A em 161,5 eV), Figura 4. Os dímeros na superfície apresentaram estabilidade em relação à exposição ao gás oxigênio, contudo, a componente espectral dos monossulfetos desaparece na presença do oxigênio.

Vários estudos que utilizam as técnicas de superfície estudaram a superfície da pirita após ser exposta diretamente ao ar atmosférico. As técnicas mais estudadas incluem, principalmente: XPS,^{17,64,65,68,70-79} STM,^{16,17,80} FTIR,⁸¹⁻⁸⁴ e XANES.⁴⁴ No que se diz respeito ao início dos estudos, Brion⁷¹ investigou a reação da pirita na forma de pó exposta ao ar por análise de XPS. Devido a preparação da amostra da pirita por moagem, um bom entendimento da composição da superfície não pode ser observado nesse experimento, mas sob a exposição de ar, ocorre uma rápida formação de hidróxidos, oxidróxidos e sulfatos no meio. O estudo subsequente feito por Buckley e Woods⁷⁰ investigou a reatividade da superfície da pirita gerada por uma amostra natural. Usando XPS, foi mostrado que após 14 dias expondo a amostra ao ar atmosférico ocorre a formação de quantidades significativas de SO₄²⁻ e que o ferro se apresenta na forma de hidróxido de ferro(II) hidratado ou na forma de sulfato de ferro(II). Usando os dados obtidos do espectro O 1s, foi especulado que o sulfato de ferro é o produto majoritário no processo oxidativo. Resultados semelhante foram obtidos por Nesbitt et al.⁶⁴ que utilizou uma amostra da superfície fraturada da pirita expondo-a ao ar atmosférico por 24 h. Pela análise dos dados de XPS obtido, os autores assumiram que a superfície estaria coberta por OH⁻, H₂O e O²⁻. Baseado no espectro no nível Fe 2p, foi postulado que o oxidróxido de Fe³⁺ é formado na superfície da pirita. Os sulfatos só foram detectados após 9 dias de exposição. A razão para esse período de indução após a formação do sulfato não é conhecida.

Objetivos

Do ponto de vista microscópico, a reatividade dos minerais está diretamente relacionada com a estrutura química e a composição das superfícies do mineral expostas ao ambiente, sendo importante o conhecimento da sua geometria e de suas propriedades eletrônicas. A granulometria do minério irá governar a área superficial em contato com o ambiente, e as suas propriedades químicas irão depender da simetria dos sólidos e das direções dos planos de clivagem. Um mineral exposto a uma força externa irá quebrar as suas ligações químicas expondo diferentes superfícies de clivagem. Por isso, o conhecimento sobre a química da superfície da pirita e a sua reatividade é a primeira etapa para se compreender e determinar o mecanismo de oxidação dos sulfetos minerais. Após o completo conhecimento do mecanismo, o desenvolvimento de métodos eficazes para o controle da DAM, e/ou o desenvolvimento de novas rotas de extração de metais com melhor performance ambiental, podem ser desenvolvidas.

O entendimento químico em relação à superfície de clivagem dos minerais é ainda uma tarefa árdua para os sulfetos minerais, e grandes desenvolvimentos ainda são necessários. Contudo, técnicas computacionais permitem estudar, ao nível molecular, as transformações químicas que um mineral sofre quando clivado. O desenvolvimento de teorias sofisticadas de estrutura eletrônica e métodos computacionais eficientes (e cada vez mais precisos) torna a química computacional uma importante ferramenta para investigar o comportamento microscópico dessas superfícies minerais. A teoria do funcional de densidade⁸⁵⁻⁸⁷ (DFT- do inglês *Density Functional Theory*) é o método mais utilizado nesses estudos e, especificamente, é de grande importância no estudo de materiais em fase sólida. A DFT possibilita estimativas acuradas das propriedades químicas em um tempo de cálculo razoável, tornando os estudos possíveis. Por isso, serão utilizados métodos computacionais baseados na DFT para entender melhor a reatividade química das superfícies da pirita e propor o mecanismo de oxidação envolvidos na DAM.

O objetivo deste trabalho é definir as etapas do mecanismo de oxidação da pirita na presença de oxigênio e água (Eq. (1.1)). Calcular as energias de reação e identificar os principais intermediários do processo oxidativo. Depois, estimar o estado de transição das etapas envolvidas e comparar os resultados teóricos obtidos com os resultados experimentais publicados previamente para estabelecer o mecanismo global de oxidação da pirita. Neste trabalho uma maior ênfase será dada nas etapas iniciais da oxidação da pirita.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Estudar a adsorção de água na superfície e avaliar se o método teórico aplicado neste trabalho reproduz o dado experimental ou dados teóricos disponíveis na literatura.
- Avaliar a reatividade da pirita na presença de água e oxigênio coadsorvidos.
- Compreender a participação da água no processo de formação de sulfatos no meio. A água reage inicialmente sobre a superfície da pirita, ou a água responsável pela formação de sulfatos vêm do meio.
- Propor um mecanismo de formação de sulfatos a partir da molécula de oxigênio, comparar as energias de ativação com a energia de ativação da formação de sulfatos a partir da molécula de água. Propor se reações paralelas podem ocorrer sobre a superfície da pirita.
- Calcular as energias de ativação para as reações de formação das espécies (H_2O , OH^- , OOH^- e O^{2-}) presentes no início do processo oxidativo.
- Calcular as energias de ativação para as reações de formação das ligações S-O para formar sulfatos na superfície.
- Entender e propor uma possível explicação do porquê os sítios de ferro serem inicialmente oxidados sobre a superfície da pirita e posteriormente serem liberados no meio na forma de Fe(II) aquoso.

Capítulo 2 – Metodologia teórica

A teoria do funcional da densidade moderna

Com o desenvolvimento da mecânica quântica no início século XX, a estimativa das propriedades estruturais, eletrônicas, elétricas e mecânicas com remarcável precisão tornou-se possível. Apesar da resolução analítica da equação de Schroedinger estar limitada a sistemas contendo apenas um elétron, metodologias numéricas aproximadas permitem a resolução de um problema multieletrônico com um nível de exatidão aceitável. Dentre esses, destaca-se o método Hartree-Fock (HF), pois é o ponto de partida para os outros métodos de estrutura eletrônica. No entanto, no método HF a correlação eletrônica é desprezada. A energia de correlação, apesar de pequena, é importante para se descrever muitos processos químicos. Esse efeito pode ser incluído através de métodos de perturbação (MP2, MP3, etc.),⁸⁸ de métodos *coupled-cluster* (CC, CCS, CCSD, CCSD(T), etc.)⁸⁸ e interações de configuração (CI, CISD, CISD(T)),⁸⁹ sendo esses métodos conhecidos como *post-Hartree-Fock* (ou *post-HF*).

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), é um importante método para o estudo de sólidos e moléculas. Problemas que são tratados por outros métodos quânticos baseados em primeiros princípios podem ser tratados utilizando-se a DFT, com um custo computacional menor. O método DFT permite estudar sistemas de tamanho moderado a grande ($N_{\text{átomos}} \geq 20$)⁸⁷ com precisão química aceitável. Por ser considerado um método bastante eficaz para a área de estrutura eletrônica, vários artigos^{85-87,90} e livros texto^{91,92} abordam a DFT.

O uso da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, como variável básica só foi fundamentado com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn (HK)⁹³ em 1964. Estes dois teoremas fornecem os fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade moderna. O teorema de Hohenberg e Kohn prova que o estado fundamental de um sistema de elétrons é um funcional da densidade eletrônica e, em princípio, apenas com o conhecimento da densidade eletrônica é possível calcular as propriedades do sistema. Em 1965⁹⁴, Kohn e Sham (KS) estabeleceram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional da energia cinética exato, o que permitiu a realização de cálculos DFT como são feitos atualmente.

O primeiro teorema de HK estabelece que o potencial externo, $v(\mathbf{r})$, é um funcional único da densidade eletrônica. Em outras palavras, demonstra que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons, N , e, conseqüentemente, o hamiltoniano, \hat{H}_{BO} , do sistema. Um importante detalhe do cálculo deve ser destacado. Quando

um cálculo de estrutura eletrônica é feito, o que se tem inicialmente são o número de elétrons e o potencial externo, definido pela posição dos núcleos atômicos. Ou seja, na prática, tem-se o problema inverso do que foi postulado na teoria.

Tomando a solução da equação de Schroedinger, $\hat{H}_{BO}\psi = E_v\psi$, para o sistema eletrônico em que o operador hamiltoniano segue a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), definido em unidades atômicas como:

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

onde i e j representam elétrons, A e B núcleos atômicos, \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_A as coordenadas do elétron e do núcleo respectivamente, Z_A o número atômico do átomo A . Na mesma equação, \hat{T} é o operador energia cinética, \hat{V}_e , o operador de repulsão elétron-elétron e \hat{U} o operador de atração elétron-núcleo, que pode ser escrito em termos do potencial externo, Eq. (2.2).

$$\hat{U} = \sum_i^N \sum_A^M -\frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i). \quad (2.2)$$

A densidade eletrônica é definida pela equação:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.3)$$

em que $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ é a solução do estado fundamental do hamiltoniano. A energia total do sistema é dada por:

$$E_0 = \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H}_{BO} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.4)$$

O número de elétrons do sistema pode ser calculado diretamente através da integração em todo espaço de coordenadas da densidade eletrônica:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.5)$$

HK demonstraram que o número de elétrons e o potencial externo, $v(\mathbf{r})$, definem completamente o sistema de muitos elétrons e o hamiltoniano do sistema. O segundo teorema de HK estabelece o princípio variacional da DFT, sendo que, de acordo com o teorema, não se conhece a densidade eletrônica exata que descreve o sistema, e uma densidade eletrônica aproximada fornecerá uma energia igual ou maior do que a fornecida pela densidade eletrônica exata. Formalmente, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, de modo

que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$.

De acordo com Levi,⁹⁵ as equações de Kohn e Sham podem ser interpretadas como um sistema de referência de elétrons que não interagem com um hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo, $v_{ef}(\mathbf{r})$:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ef}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

e que geram a densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem.

O operador hamiltoniano, H^{KS} , realmente descreve um sistema de elétrons que não interagem, pois não contém nenhuma interação elétron-elétron de forma explícita. Para obter a função de onda de, ψ^{KS} , do estado fundamental desse sistema de referência de elétrons que não interagem, a função de onda deve ser aproximada por um produto antissimétrico de N funções de onda de KS de um elétron, $\psi_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$, representado pelo determinante de Slater:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(\mathbf{r}_1) & \psi_2^{KS}(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N^{KS}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1^{KS}(\mathbf{r}_2) & \psi_2^{KS}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N^{KS}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(\mathbf{r}_N) & \psi_2^{KS}(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N^{KS}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

Portanto os orbitais de Kohn-Sham, ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da equação de Schrodinger:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS}. \quad (2.8)$$

A conexão entre esse sistema hipotético e o sistema real pode ser estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental, ou seja, um estado estacionário. O potencial efetivo é obtido minimizando a expressão da energia, com a restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais, ou seja, $\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$. O potencial efetivo é escrito da seguinte forma:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

em que:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.10)$$

O método de KS consiste em usar um sistema de referência no qual os elétrons não interagem, mas que possui a mesma densidade eletrônica do sistema real. Esse sistema de referência é resolvido a partir da equação de Schroedinger, Eq. (2.6), que inclui um potencial local, uma vez que os elétrons não interagem entre si. A resolução dessa equação segue o protocolo para se resolver a equação do método de Hartree-Fock, ou seja, a função de onda deve ser expressa por um determinante de Slater, Eq. (2.7). Como o potencial efetivo, $v_{ef}(r)$, depende da densidade eletrônica, $\rho(r)$, as equações de KS são resolvidas por meio de procedimento auto consistente (do inglês SCF- *Self Consistent Field*), como mostrado na Figura 6.

Como mostrado na Eq. (2.10), a energia de troca e correlação (XC- do inglês *exchange and correlation*) é definida como um funcional da densidade eletrônica e inclui o termo de troca que se refere à correlação entre os elétrons e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema em que elétrons não interagem. Esses funcionais são construídos a partir de aproximações. Basicamente, são três as aproximações mais usadas para os cálculos quânticos DFT: Aproximação de Densidade Local (LDA- do inglês *Local Density Approximation*), Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA- do inglês *Generalized Gradient Approximation*) e os funcionais híbridos. A aproximação LDA baseia-se na teoria do gás de elétrons para derivar funcionais de XC aproximados. Um sistema não homogêneo com densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, tal como uma molécula ou um átomo, é tratado aproximando-se $E_{xc}[\rho]$ pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica igual a $\rho(\mathbf{r})$.

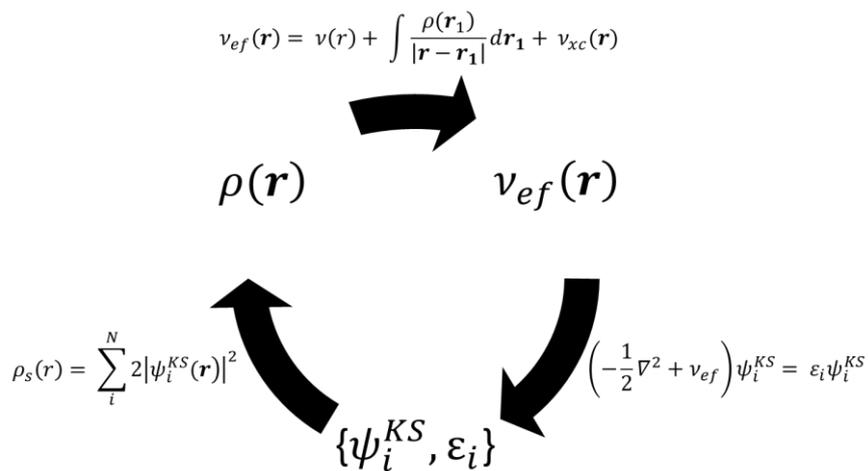


Figura 6- Desenho esquemático mostrando o procedimento auto consistente, o ciclo SCF, para a resolução das equações de Kohn e Sham.

Há várias formas de se melhorar a aproximação LDA. Um passo natural, a ser seguido consiste em incluir correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional E_{xc} . Sugere-se a inclusão da informação do gradiente da densidade eletrônica, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, para se levar em conta a não homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica. A primeira tentativa foi a de se incluir o gradiente de densidade eletrônica como se fosse a expansão de Taylor. Espera-se que ao incluir a informação da não homogeneidade do sistema, sejam obtidas melhores aproximações para o funcional XC. No entanto, essa aproximação da expansão do gradiente não forneceu maior precisão nos cálculos de sistemas reais. O gradiente de densidade reduzido adimensional foi, então, definido:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho}, \quad (2.11)$$

onde o parâmetro s indica a não-homogeneidade local das densidades e $k_f = (3\pi^2\rho)^{1/3}$. O funcional de troca apresenta forma geral:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})F(s)dr. \quad (2.12)$$

Para $F(s) = 1$, a Eq. (2.12) apresenta a mesma forma de aproximação LDA. As diferentes formas de $F(s)$ definem diferentes funcionais de XC. O conjunto desses funcionais é chamado de aproximação do gradiente generalizado (GGA- do inglês *Generalized Gradient Approximation*). Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) propuseram um funcional de XC que não tem parâmetros empíricos.⁹⁶ O funcional PBE e suas revisões têm sido largamente utilizados e são considerados dos mais precisos disponíveis atualmente. Outras classes de funcionais existentes são os funcionais híbridos. Estes utilizam em sua fórmula, parte do termo de troca exato do método Hartree-Fock. O exemplo mais conhecido de funcional híbrido é o B3LYP.⁹⁷

O Método de ondas planas para sistemas cristalinos

Como foi mencionado, o método DFT possui menor custo computacional do que a maioria dos métodos baseados em primeiros princípios, no entanto, mesmo sendo um método considerado robusto e rápido, a DFT se limita ainda a estudar sistemas contendo centenas de átomos.⁸⁷ Dessa forma, o estudo de materiais sólidos, que possuem grande número de átomos, torna-se algo inviável de ser avaliado. Contudo, com o desenvolvimento do teorema de Bloch,^{98,99} é possível descrever a estrutura eletrônica de sólidos a partir da mecânica quântica. Do ponto de vista microscópico, um sólido cristalino é formado pela repetição de uma unidade

básica, conhecida como célula unitária.⁹⁹ A célula unitária, ou unidade cristalina básica, é a menor unidade que, quando é propagada na direção dos vetores cristalográficos (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3) dá origem ao sólido. Como o sólido é definido pela translação dessa unidade, pode-se definir um vetor de translação \mathbf{R} , de acordo com a Eq. (2.13).

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \text{ onde } n_i \in \text{inteiros} \quad (2.13)$$

O hamiltoniano que descreve os elétrons em um sólido cristalino pode ser dividido em duas contribuições. A primeira, relativa à energia cinética dos elétrons, e a segunda, que é um potencial que obedece a propriedade: $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$, que é uma condição de contorno necessária para garantir a periodicidade do sólido cristalino. O teorema de Bloch^{98,99} estabelece que os autovetores de um hamiltoniano de um elétron podem ser escritos na forma de uma onda plana multiplicada por uma função com a periodicidade da rede cristalográfica, conforme estabelecido na Eq. (2.14), sendo que \mathbf{K} são vetores de onda do espaço recíproco e a função $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ deve ter a seguinte propriedade: $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$.

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

Os vetores \mathbf{K} são quantizados,⁹⁹ ou seja, são restritos à valores específicos. O índice n , presente na Eq. (2.14), é conhecido como índice de banda.⁹⁹ Para cada ponto \mathbf{K} do espaço recíproco, resolve-se a equação de Schroedinger (ou Kohn-Sham) e obtêm-se um conjunto de autovetores e autovalores. O conjunto dos n autovalores para os diferentes pontos \mathbf{K} é conhecido como estrutura de banda do sólido. Assim como foi definido no espaço real uma célula unitária a partir da qual é possível gerar toda a rede cristalina, também é possível no espaço recíproco definir uma unidade básica a partir da qual é possível gerar toda a rede recíproca. A unidade básica é conhecida como primeira zona de Brillouin e, assim como é feito para o espaço real, pode-se definir um vetor \mathbf{G} que une dois pontos equivalentes no espaço recíproco, Eq. (2.15). O espaço recíproco é o espaço de momento e pode ser definido pela combinação dos vetores ortogonais: \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 .

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3, \text{ onde } m_i \in \text{inteiros} \quad (2.15)$$

O teorema de Bloch contorna o problema de se resolver a equação de Schroedinger (ou de Kohn-Sham) para um número infinito de elétrons de um sólido cristalino, sendo necessário resolver apenas para os elétrons contidos dentro de uma célula unitária com dimensões finitas. A solução do problema passa a ser uma função dos vetores \mathbf{K} contidos dentro da primeira zona de Brillouin.¹⁰⁰ Em princípio, deve-se resolver a equação de Schroedinger para infinitos pontos \mathbf{K} , o que tornaria esse problema impossível de ser avaliado. No entanto, pontos \mathbf{K} próximos possuem soluções muito parecidas de modo que não é necessário resolver o problema para um

número infinito de pontos \mathbf{K} . Existem diversas metodologias que conseguem boa aproximação utilizando apenas um conjunto pequeno de pontos \mathbf{K} especiais.^{101,102} Utilizando estes métodos, é possível encontrar uma aproximação precisa para a função de onda e para a energia total do sistema.

Para se resolver as equações de Schroedinger (ou de Kohn-Sham), Figura 6, seja para sistemas cristalinos periódicos ou não, é necessário expandir a função de onda em um conjunto de funções de base. Várias metodologias usam funções de Slater ou funções do tipo gaussianas localizadas sobre os núcleos atômicos.¹⁰³ No entanto, para sistemas periódicos, essas metodologias não são as mais eficientes devido às dificuldades de convergência nos cálculos SCF causadas pelas condições de fronteira do sistema periódico. Para esses sistemas, a melhor escolha é expandir a função $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, Eq. (2.14), em ondas planas $\sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, de modo que a Eq. (2.14) possa ser escrita como a Eq. (2.16).

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.16)$$

Como mostrado na Eq. (2.16), é necessário expandir a função de onda em um número infinito de funções de base. No entanto, é observado na prática que os coeficientes $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ para as ondas planas com pequenas energias cinéticas (calculadas pela expressão $(-1/2)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$) são geralmente mais importante do que ondas planas com um valor grande de energia cinética. Por isso, o conjunto de ondas planas pode ser truncado, e apenas ondas planas com até um determinado valor de energia cinética deve ser incluído no cálculo. O valor da energia cinética máxima a ser considerada é chamado de raio de corte da expansão de ondas planas e também varia de sistema para sistema. Esse parâmetro deve ser testado sempre, e pode variar consideravelmente de sistema para sistema. Ao utilizar um número finito de ondas planas, um erro computacional irá ocorrer naturalmente, e se o valor do raio de corte for pequeno demais para o sistema em estudo, a energia total não irá convergir obtendo a precisão desejada nos cálculos. Porém, em alguns sistemas, um valor pequeno de raio de corte consegue reproduzir totalmente o sistema estudado.

Substituindo a expansão em ondas planas, Eq. (2.17), na expressão da equação de Kohn-Sham, Eq. (2.8), chega-se à seguinte expressão:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right) \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.17)$$

Multiplicando-se a Eq. (2.17) por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}r)\cdot\mathbf{r}}$ e integrando em relação a \mathbf{r} chega-se em uma forma particular da equação de Kohn-Sham,¹⁰⁰ como mostrado na Eq. (2.18),

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] = \varepsilon_i C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}, \quad (2.18)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo é a energia cinética, que é dada por uma matriz diagonal. O termo $\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ representa a integral:

$$\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \int e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.19)$$

Os potenciais, $V(\mathbf{r})$, do potencial efetivo (atração elétron núcleo, $V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$, repulsão coulombiana elétron-elétron, $V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$, e potencial de troca e correlação, $V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$, estão escritos na forma de suas transformadas de Fourier, como indicado na Eq. (2.20).

$$V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

A resolução da Eq. (2.20) é feita através da diagonalização da matriz hamiltoniana, cujos elementos, $H_{\mathbf{K}+\mathbf{G},\mathbf{K}+\mathbf{G}'}$, são dados pelos termos em colchetes da Eq. (2.18).

Pseudopotenciais em métodos de ondas planas

Expandir a função de onda de um sistema periódico em um conjunto de ondas planas é um desafio do ponto de vista metodológico. Primeiro porque átomos pesados possuem um número muito grande de elétrons que devem ser tratados, o que necessita de um grande número de ondas planas para descrever a estrutura eletrônica dos sistemas. Segundo, a função de onda oscila muito na região dos elétrons mais internos, região de caroço, o que também requer um número muito grande de ondas planas para uma descrição correta dessa função de onda na valência. Uma forma de contornar este problema é através da teoria do pseudopotencial.¹⁰⁴ No método do pseudopotencial considera-se que o comportamento dos elétrons da região de caroço seja uma característica do átomo. Os elétrons de caroço são substituídos por um potencial que, quando somado às outras contribuições como, por exemplo, a interação elétron-núcleo e a repulsão elétron-elétron, dá origem a um pseudopotencial que é sentido pelos elétrons de valência.

Definindo $\psi_k^v(\mathbf{r})$ e $\psi_k^c(\mathbf{r})$ como os autoestados que descrevem os elétrons de valência e do caroço, respectivamente. Por serem funções de onda exatas, quando o operador hamiltoniano atua sobre esses autoestados resulta-se nos autovalores ε^v e ε^c , respectivamente. Seja $\phi_k^v(\mathbf{r})$ um novo conjunto de funções de estado de valência que se relaciona com $\psi_k^v(\mathbf{r})$ através da Eq. (2.21) abaixo:

$$\psi_k^v(\mathbf{r}) = \phi_k^v(\mathbf{r}) - \sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_k^{c*}(\mathbf{r}') \phi_k^v(\mathbf{r}') \right) \psi_k^c(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

na qual o segundo termo do lado direito da Eq. (2.21) remove a sobreposição dos estados de valência com os estados de caroço. Aplicando o operador hamiltoniano, \hat{H} , nos autoestados de valência, $\psi_k^v(\mathbf{r})$, e substituindo a função de onda de valência pela expressão da Eq. (2.21) chega-se na Eq. (2.22).

$$\hat{H} \phi_k^v - \sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_k^{c*} \phi_k^v \right) \hat{H} \psi_k^c = \varepsilon^v \left[\phi_k^v - \sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_k^{c*} \phi_k^v \right) \psi_k^c \right] \quad (2.22)$$

Usando a relação $\hat{H} \psi_k^c = \varepsilon^c \psi_k^c$ e manipulando algebricamente a Eq. (2.22), chega-se a Eq. (2.23):

$$(\hat{H} + V^R) \phi_k^v = \varepsilon^v \phi_k^v, \quad (2.23)$$

onde o operador V^R é definido por:

$$V^R \phi_k^v = \sum_c (\varepsilon^v - \varepsilon^c) \left(\int d\mathbf{r}' \psi_k^{c*} \phi_k^v \right) \psi_k^c. \quad (2.24)$$

Finalmente, o hamiltoniano que descreve o sistema, \hat{H} , pode ser decomposto em uma contribuição de energia cinética ($-1/2 \nabla^2$) e um potencial (\hat{V}). Separando essas duas contribuições obtém-se uma equação para o método do pseudopotencial:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}^{pseudo} \right] \phi_k^v = \varepsilon^v \phi_k^v, \quad (2.25)$$

onde $\hat{V}^{pseudo} = \hat{V} + V^R$.

A Eq. (2.25) é um problema de autovalor no qual os elétrons de valência sentem um potencial dado por: $\hat{V}^{pseudo} = \hat{V} + V^R$. Como a energia dos elétrons de valência, ε^v , é maior do que a energia dos elétrons da região de caroço, ε^c , o termo $V^R \phi_k^v$, Eq. (2.24), será uma contribuição positiva para o potencial. Este último termo atua como se estivesse “deslocando” os elétrons de valência para fora da região do caroço. Essa nova função de onda que descreve o sistema, $\phi_k^v(\mathbf{r})$, é a pseudo função de onda que, conforme pode ser visto na Figura 7 é muito mais suave na região de caroço ($r < r_c$) e mantém as mesmas características da função de onda original na região de valência ($r > r_c$).

Existem na literatura diversos métodos de se construir uma pseudo função de onda para se obter um bom pseudopotencial.¹⁰⁴⁻¹¹⁰ Em cada um, a função de onda deve seguir quatro condições fundamentais.¹¹⁰ Primeiro, é necessário estabelecer o raio de corte, r_c . A segunda condição estabelece que a pseudofunção de onda, deve coincidir com a função de onda exata

para r maiores que r_c . A terceira condição estabelece que a carga contida até o raio de corte deve ser igual na função de onda e na pseudofunção de onda, como estabelecido pela Eq. (2.26)

$$\int_0^{r_c} |\phi^v(\mathbf{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi^v(\mathbf{r})|^2 r^2 dr \quad (2.26)$$

A quarta condição, por sua vez, estabelece que tanto a função de onda exata quanto a pseudofunção de onda devem dar origem aos mesmos autovalores. Os pseudopotenciais que seguem as quatro condições apresentadas acima são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada. Existe outra família de pseudopotenciais conhecidos como *ultrasoft*. Estes, por sua vez, violam a condição dada pela Eq. (2.26) e fazem uma correção com a utilização com um fator de compensação.¹¹¹

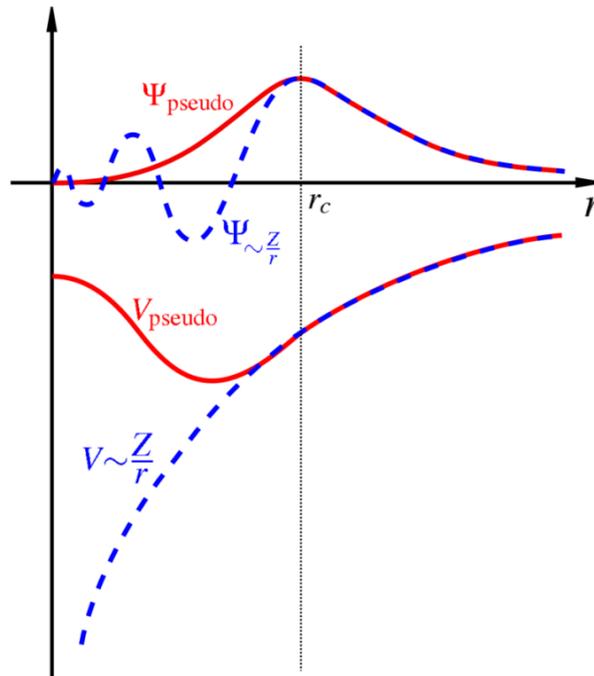


Figura 7-Desenho ilustrativo de um pseudo potencial. Observa-se que a pseudo função de onda, Ψ_{pseudo} , representada pela linha azul tracejada, oscila bastante na região mais próxima ao núcleo atômico ($r=0$).

Os métodos de pseudopotencial representam grande avanço no cálculo de estrutura eletrônica. Eles permitem o estudo de sistemas que envolvem átomos com muitos elétrons. Apesar do formalismo de ondas planas não requerer o uso de pseudopotenciais, na prática, todos os cálculos com ondas planas envolvem o uso de pseudopotenciais. Metodologias que usam funções de base centradas nos átomos não requerem o uso dessas metodologias. No entanto, em muitas situações esses métodos são usados com o intuito de se diminuir o custo computacional do cálculo. Apesar do processo de produção de um pseudopotencial ser

considerado simples, não existe garantias de que os diversos pseudopotenciais disponíveis em bancos de dados vão descrever bem o sistema químico de interesse. Dessa forma, é necessário verificar se o pseudopotencial disponível é adequado para descrever o sistema estudado.

Estado de transição e NEB

Um importante problema na química teórica e na física de matéria condensada é calcular estados de transição e estabelecer a lei de velocidade de reações químicas e de processos de difusão em sólidos e superfícies. Porém determinar precisamente a energia de ativação do estado de transição (ET) é um dos grandes desafios da química computacional atualmente. Principalmente porque, para definir o ET, não são necessários apenas os estados inicial e final do processo que ocorre ao longo da superfície de energia potencial (SEP); é necessário determinar o estado de transição mais relevante (com a menor energia de ativação possível) que conecta os dois estados de referência. Por causa disso, vários métodos computacionais são desenvolvidos visando estabelecer o caminho de reação, CR, que minimize a energia do ET. Para o estudo de superfícies em estado sólido, os métodos mais conhecidos são: NEB¹¹²⁻¹¹⁹ (do inglês- *Nudged Elastic band*), DHS^{119,120} (dos autores Dewar, Healy e Stewart), dimer,^{119,121-123} CO^{119,124,125} (do inglês- *Constrained Optimization*) e ART^{119,124,125} (do inglês- *Activation-Relaxation Technique*). Todos esses métodos são importantes e com grande número de trabalhos publicados na literatura, e como qualquer técnica teórica, apresentam vantagens e desvantagens no seu uso. Como todos esses métodos são aproximações e, obviamente, nenhum método é capaz de encontrar precisamente o estado de transição, cabe ao pesquisador avaliar qual método é o mais eficaz para o sistema em estudo.

Dentre esses métodos, o NEB será apresentado em maior detalhe, pois foi usado neste trabalho. O NEB é um eficiente método para se encontrar o caminho mínimo de energia (CME) entre os estados inicial e final de uma determinada transição.^{112-114,119} Utilizado sempre em conjunto com o cálculo de estrutura eletrônica para estimar o perfil energético da reação, o NEB tem ganhado grande destaque quando utilizado concomitante com os métodos DFT/Ondas-Planas. Alguns exemplos na literatura mostram o desenvolvimentos dessas técnicas.¹²⁶⁻¹³³ Cálculos utilizando potenciais empíricos também foram publicados recentemente.¹³⁴⁻¹³⁶ Até estudos incluindo cerca de um milhão de átomos foi possível utilizando o NEB.¹³⁷

No NEB, o CME é encontrado construindo um conjunto de imagens (ou réplicas) que definem o caminho de reação. Geralmente, o número de imagens utilizadas encontra-se entre 4 e 20 para se ter um resultado mais satisfatório, porém alguns estudos utilizando apenas uma

imagem (além das imagens inicial e final) ao longo do CME mostraram bons resultados quando comparados com cálculos com números maiores de imagens.¹¹⁹ O que mostra que o número de imagens geradas depende do sistema e do tipo de reação que será estudada. Ainda não existe nenhum consenso para definir o número de réplicas e, por isso, neste trabalho foi testado o melhor número de imagens para o estudo das reações, e catorze imagens mostraram-se suficientes para os cálculos que serão apresentados ao longo deste texto.

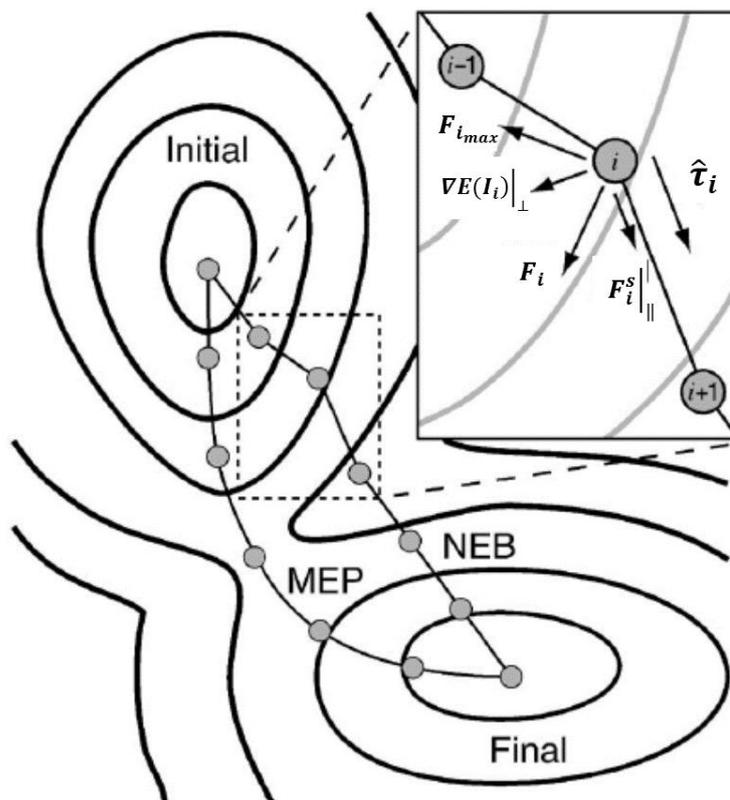


Figura 8- Desenho ilustrativo mostrando o funcionamento de um cálculo NEB. As bolinhas cinzas no NEB e no MEP (ou CME em português) representam as imagens. Em destaque na figura, encontram-se as componentes das forças utilizadas para convergir o NEB para o MEP. Figura retirada da literatura e adaptada.¹¹⁴

Entre duas réplicas adjacentes, uma interação de mola é adicionada artificialmente de modo a garantir a continuidade do caminho, imitando o que seria uma fita elástica (do inglês *elastic band*). A otimização no NEB envolve a minimização das forças atuando em todas as imagens, trazendo todas as imagens para o CME. A Figura 8 mostra a decomposição das forças atuando em um cálculo NEB. Para decompor as forças, é necessário estimar a tangente em relação ao caminho de reação em cada imagem, \hat{t}_i , e cada interação entre duas imagens adjacentes. Nesse procedimento, a aproximação elástica é usada para definir a posição dos átomos ao longo da interação, porém o cálculo da energia deve ser feito a cada ciclo de

minimização, e a derivada da energia no espaço de coordenadas irá definir a força real do sistema. Esse procedimento é necessário para poder decompor a força real e a força de mola em duas componentes, paralela e perpendicular ao caminho da reação. Apenas a componente perpendicular da força real do sistema, $\nabla E(\mathbf{I}_i)|_{\perp}$, e a componente paralela da força de mola, $\mathbf{F}_i^s|_{\parallel}$, são utilizadas para a minimização. Baseado no modelo de interação elástica, a força de mola é necessária apenas para controlar a distância entre as imagens ao longo do caminho. Caso todas as componentes da força real forem utilizadas, a minimização irá ocorrer de modo que todas as imagens irão percorrer o caminho mínimo de energia em direção aos estados inicial e final. Em outras palavras, irão seguir o mesmo caminho que uma otimização de geometria convencional, o que, neste caso, não é o desejado. No NEB, não existe competição entre a força real e a força de mola, o valor da força de mola pode variar em várias ordens de grandeza ao longo dos cálculos sem afetar o caminho de mínimo de energia reação.

Após construir o CME ao longo de um processo computacional iterativo, é possível estimar a barreira de ativação para as transições.^{112,113,119} Qualquer ponto de máximo ao longo do CME deve ser um ponto de sela na superfície de energia potencial, e o ponto de maior energia dará o valor da energia de ativação necessária para definir a lei de velocidade da reação. É importante garantir que o máximo de energia foi encontrado e, portanto, algumas informações sobre a forma do CME são necessárias. Entender a forma das curvas obtidas necessita experiência e prática, contudo um erro comum é não considerar o máximo de energia ao longo do caminho. É comum, que ao longo da transição existem vários pontos de máximo, quando isso ocorre deve-se considerar o maior valor de máximo ao longo da reação. Apesar de ser considerado um método robusto,^{112-114,119} existem algumas situações em que o NEB (e qualquer outro método que usa a aproximação elástica) não converge bem para o CME. Quando a força paralela ao CME é muito maior que a força perpendicular ao CME, ou quando o número de imagens usado é demasiadamente grande, oscilações na CME podem ser observadas, acarretando em problemas numéricos de cálculo. Para isso, alguns métodos numéricos são empregados para evitar esse tipo de problema. Henkelman *et al.*¹¹⁶ fizeram uma análise detalhada dessas oscilações em torno da CME, e mostraram como que as novas implementações do NEB conseguem eliminar, em parte, esse tipo de problema.

Um cálculo usando $N+1$ imagens irá formar um conjunto de \mathbf{I} imagens, $\{\mathbf{I}_0, \mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \dots, \mathbf{I}_N\}$, onde os pontos inicial e final, \mathbf{I}_0 e \mathbf{I}_N , respectivamente, são mantido fixos e são dados para definir os valores de energia dos estados inicial e final. \mathbf{I}_0 e \mathbf{I}_N devem ser passadas no início do cálculo e devem estar previamente otimizadas, pois elas servem de referência para que as

imagens intermediárias, $\{\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \dots, \mathbf{I}_{N-1}\}$, sejam construídas corretamente e que elas garantem que ao final do processo de otimização a CME seja encontrada. No NEB, a força total, \mathbf{F}_i , atuando sob uma imagem i , é a soma entre a força de mola, $\mathbf{F}_i^S|_{\parallel}$, paralela à tangente, $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$, e a força real, $-\nabla E(\mathbf{I}_i)|_{\perp}$, perpendicular a $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$. Na Eq. (2.27) está a definição matemática para \mathbf{F}_i .

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^S|_{\parallel} - \nabla E(\mathbf{I}_i)|_{\perp} \quad (2.27)$$

A força real é dada por:

$$\nabla E(\mathbf{I}_i)|_{\perp} = \nabla E(\mathbf{I}_i) - \nabla E(\mathbf{I}_i) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i, \quad (2.28)$$

onde E é a energia total do sistema em função de todas as coordenadas atômicas de \mathbf{I}_i , e $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$ é o vetor tangente localizado em cada imagem, Figura 8. $\hat{\boldsymbol{\tau}}_i$ deve ser um vetor normalizado, para garantir que a subtração vetorial do lado direito da Eq. (2.28) seja a componente perpendicular da força total. A força de mola, $\mathbf{F}_i^S|_{\parallel}$, é dada por:

$$\mathbf{F}_i^S|_{\parallel} = k(|\mathbf{I}_{i+1} - \mathbf{I}_i| - |\mathbf{I}_i - \mathbf{I}_{i-1}|) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i, \quad (2.29)$$

em que k é a constante de mola. Um algoritmo de otimização deve ser usado para mover as imagens de acordo com a força definida na Eq. (2.27). Neste trabalho, foi utilizado o algoritmo de otimização *velocit verlet*¹³⁸ implementado no pacote computacional Quantum Espresso.¹³⁹ Caso as constantes de mola sejam as mesmas para todas as interações entre as diferentes imagens, o cálculo irá convergir para um sistema onde há o mesmo espaçamento entre duas imagens. Para os cálculos deste trabalho os valores de k foram mantidos constantes.

Tipicamente, em um cálculo NEB, nenhuma das imagens caminham para próximo do ponto de sela, o ponto de sela é definido por interpolação entre as duas imagens de maior valor de energia. Isso faz com que a resolução do valor encontrado próximo ao ET seja pobre, e a estimativa do valor para o ET seja subjetiva e incerta. Uma maneira de eliminar esse problema é utilizando o método CI-NEB (do inglês- *Climbing Image – Nudged Elastic Band*). O CI-NEB constitui de uma pequena modificação do NEB. Toda a informação sobre o CME é retida, porém uma convergência rigorosa para o ET é obtida. E ainda, a mudança não adiciona nenhum custo computacional ao cálculo. Desde que todas as imagens intermediárias sejam otimizadas (pois é possível congelar algumas imagens ao longo da fita elástica), o CI-NEB não possui nenhum custo computacional adicional, se comparado com o NEB. Após algumas interações com o método NEB, a imagem com maior energia, i_{max} , é identificada. A força sobre essa imagem não será mais definida pela Eq. (2.27), mas em vez disso será descrita como:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{i_{max}} &= -\nabla E(\mathbf{I}_{i_{max}}) + 2\nabla E(\mathbf{I}_{i_{max}})|_{\parallel} \\ &= -\nabla E(\mathbf{I}_{i_{max}}) + 2\nabla E(\mathbf{I}_{i_{max}}) \cdot \hat{\mathbf{t}}_{i_{max}} \hat{\mathbf{t}}_{i_{max}}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde $\mathbf{F}_{i_{max}}$ é a força com a componente invertida ao longo do caminho da reação. Assim como as outras imagens. Qualitativamente, $\mathbf{I}_{i_{max}}$ irá mover-se para cima ao longo do CR e, ao mesmo tempo, ela irá mover-se para baixo sobre a curva de energia perpendicular à definida pelo CME. No CI-NEB as outras imagens servem para definir qual será o grau de liberdade para onde a maximização da energia será realizada. Em outras palavras, elas não deixaram que $\mathbf{I}_{i_{max}}$ caminhe para fora do CME. À medida que o CI-NEB irá convergir, $\mathbf{I}_{i_{max}}$ irá convergir para o ponto de sela.

A imagem de “subida”, $\mathbf{I}_{i_{max}}$, ou do inglês “*climbing image*”, não será afetada pela constante de mola, e irá modificar o afastamento entre as outras imagens consecutivas. À medida que $\mathbf{I}_{i_{max}}$ move-se para o ponto de máximo de sela, as imagens em um lado serão comprimidas, e as do outro lado serão espalhadas ao longo do outro lado do caminho de reação. Duas ou mais imagens de subida devem ser especificadas caso haja mais de um máximo no CME. Quando isso ocorre, mais imagens próximas às imagens de subida serão necessárias para garantir uma boa convergência do algoritmo de otimização. Desde que o ponto de sela é o ponto mais importante ao longo do CME, em um cálculo pode se procurar uma nova resolução pegando um intervalo de energia mais próximo do ponto de máximo. Um método para isso é fazer um segundo cálculo utilizando como estruturas iniciais as imagens adjacentes à imagem de maior energia ($i_{max} - 1, i_{max} + 1$). Obtendo assim um resultado mais satisfatório. É importante obter uma boa estimativa para quando o método CI-NEB for utilizado. Se duas imagens são próximas ao ponto de máximo, para um mesmo número de imagens, o valor da tangente será mais exato, pois a distância entre duas imagens será menor. Este último procedimento garante uma melhor descrição do CME. Analisar a forma da CME é de extrema importância. Um CME assimétrico, com o valor máximo muito próximo de um dos estados iniciais (\mathbf{I}_0 ou \mathbf{I}_N) necessita de um maior número de imagens para a otimização. Métodos utilizando a constante de mola variando em cada processo ao longo da otimização conseguem contornar esse problema.¹¹³ Todas essas situações devem ser consideradas de acordo com o sistema químico estudado.

Detalhes computacionais

A reatividade e as propriedades (estruturais, eletrônicas e magnéticas) da superfície (100) da pirita foram estudadas. Os modelos teóricos de superfície, também conhecidos como

slabs, foram montados com a espessura de 6, 9, 12 e 15 camadas atômicas, Figura 9. As superfícies foram orientadas ao longo do plano cartesiano xy . O vácuo de 10 Å foi colocado ao longo do eixo cristalino \vec{c} (na direção z no plano cartesiano) para evitar a interação entre as imagens periódicas nessa direção. Estudos recentes encontrados na literatura mostraram que este valor para o vácuo é suficiente para estudar a interação entre a superfície da pirita com a água.¹⁴⁰⁻¹⁴² Todos os slabs foram gerados mantendo a mesma estequiometria da pirita, FeS_2 . Durante os cálculos, foram montados modelos de *slab* baseados na estrutura da pirita, $p(1 \times 1)$, e outros utilizando uma réplica ao longo de xy do *bulk* pirita, $p(2 \times 2)$. Estes foram avaliados para encontrar os melhores parâmetros de relaxação da superfície (100) da pirita. Apenas a superfície (100) da pirita foi utilizada, pois a pirita possui clivagem preferencial ao longo dos planos cristalino $\{100\}$.¹² Além disso, a maioria dos trabalhos que investigam a reatividade da superfície da pirita em ultra vácuo focam na investigação dessa superfície.¹² As moléculas de água e as moléculas de oxigênio foram adsorvidas sobre a estrutura da superfície previamente otimizada.

Alguns parâmetros foram calculados. O primeiro parâmetro avaliado foi a energia de superfície, γ . Esse parâmetro, γ , mede a estabilidade termodinâmica da superfície, sendo que um valor pequeno (próximo de zero) e positivo indica que a superfície é bastante estável (se comparada com o cristal de partida). A definição matemática da energia de superfície é descrita pela Eq. (2.31), onde $E_{slab}(N)$ é a energia total do *slab* relaxado (otimizado) contendo N camadas atômicas, E_{bulk} é a energia do *bulk* dividida pelo número de camadas e A é a área total dos slabs ao longo do plano normal da superfície. A energia de adsorção da água na superfície (ou a energia de hidratação) foi calculada como mostrado na Eq. (2.32). $E_{slab, \acute{a}gua}$ é a energia do *slab* com a água adsorvida sobre sua superfície, E_{slab} é a energia do *slab* sem nenhum adsorbato adsorvido na superfície, $E_{\acute{a}gua}$ a energia da molécula de água e $n_{\acute{a}gua}$ é o número de moléculas de água adsorvidas. A energia de adsorção da molécula de oxigênio na superfície foi calculada como mostrado na Eq. (2.33), onde $E_{slab, oxi}$ é a energia do *slab* com a molécula de oxigênio adsorvida, E_{oxi} é a energia da molécula de oxigênio e n_{oxi} é o número de moléculas de oxigênio. A coadsorção da água com o oxigênio foi estudada e a fórmula geral para os cálculos dessas energias de adsorção é descrita pela Eq. (2.34). Na Eq. (2.34), $E_{coadsor\c{c}ao}$ é a energia do *slab* com as moléculas de água e as moléculas de oxigênio adsorvidas. Para garantir a coerência dos valores estimados com essas quatro equações, Eqs. (2.31)-(2.34), todas as espécies envolvidas foram calculadas com o mesmo nível de cálculo. Para auxiliar na interpretação das Tabelas 1, 3-5, foram feitos vários cálculos dos erros percentuais, %Erro, do

valor calculado em relação a um valor de referência. Estes cálculos foram feitos de acordo com a Eq. (2.35).

$$\gamma = \frac{E_{slab}(N) - NE_{bulk}}{2A} \quad (2.31)$$

$$\Delta_{ads}E_{\acute{a}gua} = \frac{(E_{slab,\acute{a}gua}) - (E_{slab} + n_{\acute{a}gua}E_{\acute{a}gua})}{n_{\acute{a}gua}} \quad (2.32)$$

$$\Delta_{ads}E_{oxi} = \frac{(E_{oxi}) - (E_{slab} + n_{oxi}E_{oxi})}{n_{oxi}} \quad (2.33)$$

$$\Delta_{ads}E_{coadsor\c{c}ao} = (E_{coadsor\c{c}ao}) - (E_{slab} + n_{\acute{a}gua}E_{\acute{a}gua} + n_{oxi}E_{oxi}) \quad (2.34)$$

$$\%Erro = \frac{"Valor Calculado" - "Valor de Referência"}{"Valor de Referência"} 100\% \quad (2.35)$$

Todos os cálculos foram feitos usando o formalismo da Teoria do Funcional de Densidade, DFT, implementado no pacote computacional Quantum Espresso.¹³⁹ Nos cálculos aqui apresentados foi permitido que o sistema apresentasse polarização de spin. A Aproximação do Gradiente Generalizado¹⁴³ (GGA) e o funcional de XC PBE¹⁴⁴ foram utilizados em todos os cálculos. Pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt¹¹¹ foram utilizados. Todos os pseudopotenciais estão disponíveis no banco de dados do programa Quantum Espresso.¹³⁹ As configurações eletrônicas de valência consideradas nos pseudopotenciais foram: 3s²3p⁶3d⁶4s², 3s²3p⁶ e 2s²2p⁴ para o ferro, o enxofre e o oxigênio, respectivamente. Seguindo o esquema de Monkhost-Pack,¹⁴⁵ a integração na primeira zona irreduzível de Brillouin foi realizada. Para a otimização de geometria, utilizou-se as malhas de pontos k 1x1x1 (ponto gama) e 3x3x1 para os modelos de slab p(2x2); e 5x5x1 para os modelos p(1x1). Os orbitais eletrônicos de Kohn-Sham foram expandidos em ondas planas com um raio de corte de 50 Ry (ou 680 eV). Para plotar a densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) foi feito um cálculo SCF na malha 8x8x1 a partir da estrutura otimizada previamente com a malha 1x1x1. Nos cálculos do cristal, uma malha de pontos K de 5x5x5 e um raio de corte de 50 Ry (ou 680 eV) foi utilizado. Esse nível de cálculo garantiu uma convergência da energia total em cerca de 10⁻³ Ry (~ 1 kcal mol⁻¹). Os testes feitos para a convergência da energia do *bulk* foram colocados na Figura A1 e na Figura A2 do apêndice deste trabalho.

Os cálculos de estados de transição foram realizados utilizando o método CI-NEB,^{112–119} também implementado no pacote computacional Quantum Espresso.¹³⁹ Os valores das energias de ativação dos ETs, E_a , foram calculados utilizando a fórmula:

$$E_a = E_{ET} - E_{EI}, \quad (2.1)$$

onde E_{ET} é a energia do estado de transição encontrada pelo método CI-NEB^{112–119} e E_{EI} é a energia do estado inicial definido no cálculo. Alguns parâmetros do CI-NEB foram ajustados

de modo a garantir a convergência do estado de transição. Catorze imagens (ou réplicas) foram utilizadas para definir o caminho de reação das etapas elementares mencionadas neste capítulo. O algoritmo de otimização *velocity verlet*¹³⁸ foi utilizado e, no processo de otimização, cada imagem convergiu para o caminho mínimo de energia (CME) utilizando um critério de convergência de 0,025 eV Å⁻¹. O CME para todas as etapas envolvidas na oxidação da pirita foi colocado nos Apêndices A e B desta dissertação. As constantes de mola, entre duas imagens adjacentes, foram consideradas constantes. No cálculo as imagens de subida convergiram para encontrar o estado de transição de menor energia. Dessa forma, não foi preciso encontrar o estado de transição através de métodos de extrapolação.

Capítulo 3 - Adsorção de água e oxigênio na superfície (100) da piritaⁱ

Cálculos das adsorções das moléculas de água e de oxigênio e a coadsorção destas na superfície da pirita foram realizados. A superfície (100) da pirita foi simulada por modelos de slab e suas propriedades eletrônicas e estruturais serão mostradas. A partir da superfície otimizada, diferentes modos de adsorção para as moléculas de oxigênio e água foram analisados, e os resultados aqui apresentados foram extensivamente comparados com outros resultados da literatura. Os resultados discutidos neste capítulo servem como ponto de partida para a investigação do mecanismo de oxidação da pirita, assunto que será avaliado no próximo capítulo deste trabalho.

A superfície (100) da pirita

Utilizando o pacote computacional Quantum Espresso,¹³⁹ a estrutura atômica da pirita foi calculada através de diferentes funcionais de XC: GGA/PBE,¹⁴⁴ GGA/PBEsol,¹⁴⁶ GGA/PW91,¹⁴⁷ GGA/BLYP¹⁴⁸ e LDA/PZ.¹⁴⁹ Como a pirita não apresenta polarização de spin, testamos junto com os funcionais de XC GGA, o funcional PZ da aproximação LDA. O funcional de XC BLYP foi testado por descrever bem as interações de hidrogênio.¹⁵⁰ Como mostrado na Tabela 1, dentre todos os funcionais testados, o funcional de XC PBE foi o que apresentou os melhores parâmetros estruturais para a pirita, por isso, o mesmo foi utilizado em todo o trabalho. Todos os *slabs* foram construídos a partir da estrutura DFT/PBE previamente otimizada. E, como será mostrado, as propriedades calculadas utilizando o funcional de XC PBE estão em bom acordo com os dados experimentais e teóricos disponíveis da literatura.

A Figura 9 mostra os diferentes *slabs* da superfície (100) montados com 6, 9, 12 15 camadas atômicas ao longo do eixo z. De baixo para cima, cada slab é formado por três camadas consecutivas de enxofre, ferro e enxofre. Mantendo essa sequência fixa, cada superfície terá a mesma proporção estequiométrica que o cristal da pirita (FeS₂). A formação da superfície (100) da pirita envolve a quebra da ligação Fe-S e mantém os dímeros de enxofre, S₂²⁻, inalterados na superfície. Sobre a superfície estequiométrica da pirita (sem defeitos de vacâncias), são formados ferros pentacoordenados com geometria piramidal quadrática e enxofres tricoordenados, ambos gerados na clivagem da ligação Fe-S, Figura 9. Os efeitos da espessura do *slab* para o valor da energia de superfície, γ , foram resumidos na Tabela 2, onde tanto as dimensões quanto diferentes níveis de cálculos foram comparados. O padrão de relaxação é

ⁱ Os resultados relativos a este capítulo foram aceitos para publicação no *The Journal of Physical Chemistry C*. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10949.

ligeiramente dependente do tamanho (ao longo de z) do slab e, no slab com o menor número de camadas atômicas (6 camadas), ocorre a convergência da energia de superfície, Tabela 2. A Tabela 3 mostra como os parâmetros estruturais variam muito pouco na superfície em relação aos parâmetros cristalinos do bulk estimados no mesmo nível de cálculo que os slabs.

Tabela 1- Diferentes funcionais de XC testados para a pirita. “a” é o parâmetro de rede do mineral e Fe-S e S-S são as distâncias de ligação presentes na pirita. Entre parênteses encontram-se os erros percentuais entre os parâmetros encontrados se comparados com os valores experimentais (Exp.) obtidos. Todos os valores apresentados nesta tabela estão em angströms (Å):

DFT	a	Fe-S	S-S
PZ	5,278 (-2,6)	2,200 (-2,7)	2,163 (-0,7)
BLYP ²	5,540 (+2,2)	2,313 (+2,2)	2,232 (+2,5)
PBEsol	5,300 (-2,2)	2,209 (-2,3)	2,164 (-0,6)
PBE	5,381 (-0,7)	2,245 (-0,7)	2,179 (+0,1)
Exp. ¹⁵¹	5,418	2,262	2,177

Analisando detalhadamente a Tabela 2, pode-se correlacionar os diferentes modelos de superfície e os níveis de cálculo utilizados para encontrar a melhor descrição do modelo proposto. Metodologias teóricas *ab initio* têm a limitação de não poder utilizar grande número de átomos nos cálculos computacionais, por isso, diferentes espessuras de slab têm que ser avaliadas. Nesse momento do trabalho, é desejado encontrar a melhor relação entre o menor custo de cálculo (tempo de cálculo) e a melhor descrição das propriedades dessas superfícies. Para cada modelo e nível de teoria, foi calculado a energia de superfície, γ , do slab após a otimização de geometria (que neste caso apresentou apenas uma pequena relaxação da estrutura). Com o aumento da espessura do slab ocorre a convergência da energia de superfície, e o menor slab que tiver o valor convergido da energia de superfície é escolhido. Garantindo um bom modelo teórico e um menor custo computacional.

Modelos utilizando o mesmo tamanho da célula do *bulk* ao longo de xy, p(1x1), Tabela 2, foram calculados com um raio de corte de 50 Ry e uma malha de pontos k 5x5x1. Esse mesmo raio de corte e uma malha de pontos k 5x5x5 foi utilizado para estudar o cristal da pirita, apresentando boa precisão no cálculo da energia total do sistema. Por isso, esses parâmetros foram utilizados para estudar essas superfícies. Como ao longo do eixo z foi colocado um vácuo de 10 Å, a malha K nessa direção pode ser reduzida de 5 para 1, podendo ser utilizada a malha

5x5x1. Os resultados para o modelo p(1x1), Tabela 2, apresentaram uma concordância satisfatória com cálculos feitos na literatura,^{142,152,153} e para todos esses sistemas encontrou-se um valor para γ em torno de $1,10 \text{ J m}^{-2}$. Indicando que a espessura do *slab* não influencia no valor de γ para a pirita. Este valor é bem próximo de $1,06 \text{ J m}^{-2}$, calculado utilizando o funcional de XC PW91.¹⁵² Essa pequena diferença entre dados teóricos pode ser explicada devido ao próprio erro do método DFT, ou devido aos diferentes funcionais de XC utilizados. Outro valor de $0,978 \text{ J m}^{-2}$ foi estimado pelo funcional de XC BLYP.¹⁴² Outro aspecto importante, é que diferentes metodologias teóricas podem apresentar pequenas diferenças para os valores para a energia de superfície, como exemplo, de Leeuw *et al.*¹⁵³ encontraram um valor de $1,23 \text{ J m}^{-2}$ utilizando potencial empírico.

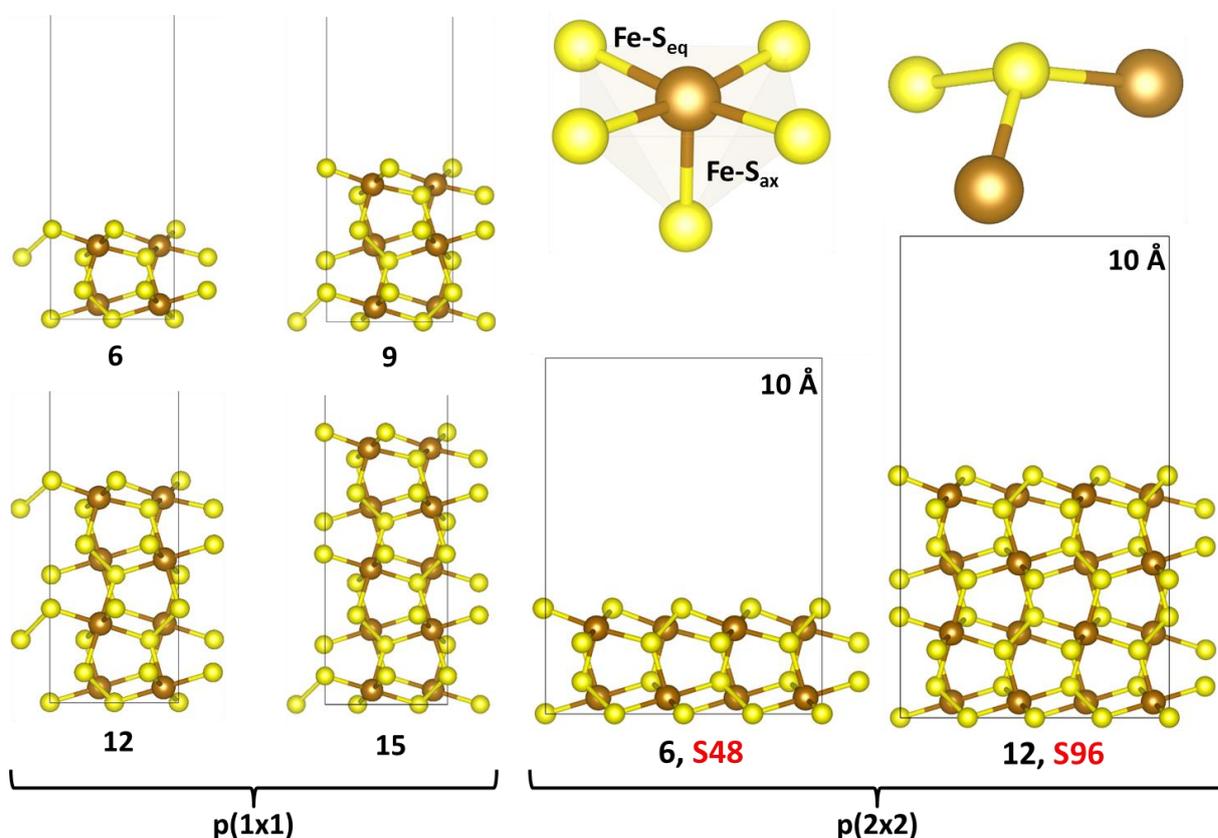


Figura 9- Diferentes superfícies da pirita investigadas. Estas estruturas representam os modelos p(1x1) e p(2x2) utilizados nos cálculos. O tamanho das estruturas ao longo de z foi colocado para os diferentes números de camadas: 6, 9, 12 e 15, como mostrados acima. As esferas amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de enxofre e ferro na superfície.

Para a investigação das reconstruções da superfície da pirita o modelo p(1x1) é suficiente. Como mostrado por Hung *et al.*,¹⁵² o modelo mais simples p(1x1) apresenta bons resultados para energia de superfície e aumentar o tamanho do slab ao longo do plano xy não

altera o parâmetro γ significativamente. A mesma tendência pode ser observada analisando os dados da Tabela 2. Como neste trabalho têm-se o objetivo de estudar a reatividade da pirita na presença de água e oxigênio, é necessário aumentar a área, A , da superfície da pirita. No modelo $p(1 \times 1)$ apenas dois sítios de ferro, de grande importância para o estudo da reatividade da superfície da pirita, apresentam-se disponíveis na superfície. No modelo $p(2 \times 2)$, com uma área quatro vezes maior que a do modelo $p(1 \times 1)$, oito sítios de ferro estão expostos na superfície e podem reagir com os adsorbatos (oxigênio e água) e iniciar o processo de oxidação. Dessa maneira, estudou-se a superfície $p(2 \times 2)$, que foi construída através de uma réplica dos vetores cristalinos ao longo do plano xy , formando uma supercélula cristalina da pirita. Os resultados obtidos na Tabela 2 para o modelo $p(2 \times 2)$ mostraram que o valor da energia de superfície é cerca de $1,10 \text{ J m}^{-2}$. A malha de pontos K foi avaliada, e para o sistema $p(2 \times 2)$ a malha $1 \times 1 \times 1$ foi suficiente para convergir a energia do sistema.

Tabela 2- Energia de superfície, γ , Eq. (2.31), avaliada para os diferentes modelos de slab da superfície (100) da pirita. $p(1 \times 1)$ representa a superfície baseada na célula cristalina da pirita e $p(2 \times 2)$ os modelos montados a partir da célula da pirita replicada ao longo do plano cartesiano xy . O raio de corte de 50 Ry foi utilizado em todos os cálculos:

XC	Modelos	Camadas	Átomos	Espessura/ Å	Malha K	$\gamma/ \text{J m}^{-2}$
PBE	$p(1 \times 1)$	6	12	3,937	$5 \times 5 \times 1$	1,104
		9	18	6,629		1,109
		12	24	9,332		1,105
		15	30	12,043		1,106
PBE	$p(2 \times 2)$	6	48	3,937	$1 \times 1 \times 1$	1,094
		9	72	6,629		1,092
		6	96	3,937	$3 \times 3 \times 1$	1,099
		9	120	6,629		1,111

A Tabela 3 contém as diferentes distâncias de ligação da região superior da superfície (100) da pirita (região que sofre os maiores efeitos de clivagem). Em todas as superfícies estudadas, as camadas que mais modificaram os seus parâmetros estruturais foram as três mais próximas à parte superior dos *slabs*, por isso apenas os parâmetros estruturais destas serão levados em consideração neste trabalho. Os outros valores apresentam pequenas modificações em suas posições geométricas no final do processo de relaxação. Do ponto de vista das ligações químicas, apenas as ligações S-S dos dímeros de enxofre e as distâncias de ligação Fe-S nas posições axiais, Fe-S_{ax}, e equatoriais, Fe-S_{eq}, do arranjo quadrático plano do ferro foram modificadas. Estudos publicados na literatura mostraram que a relaxação da pirita ocorre

paralela ao eixo z, enquanto que no plano xy, ocorre um pequeno deslocamento dos átomos.^{142,152,154} Analisando todas as reconstruções dos diferentes modelos de células, Tabela 3, pode-se concluir que nenhuma reconstrução ocorre na superfície (100) da pirita no plano xy, este mesmo resultado foi observado na literatura a partir de cálculos teóricos.¹⁴² Essa observação também está de acordo com recentes medidas experimentais baseadas nas técnicas: LEED, STM, UPS e XPS.^{58,154,155} Grandes mudanças ao longo de xy seriam observadas se as distâncias Fe-S_{eq} modificassem muito em relação à superfície isenta de adsorbatos.

Tabela 3- Parâmetros estruturais avaliados para os diferentes slabs da superfície (100) da pirita. Todos os cálculos foram elaborados com um raio de corte de 50 Ry e as malhas de pontos K utilizadas foram 5x5x1 e 1x1x1. Os números 6,9,12 e 15 indicam o número de camadas atômicas dos slabs. Estre parênteses encontram-se os erros percentuais, Eq. (2.35), entre o valor encontrados para as superfícies quando comparados com os valores DFT/PBE calculados para o bulk da pirita (Fe-S= 2,245 e S-S= 2,179) com o raio de corte de 50 Ry e a malha de pontos K 5x5x5:

Parâmetros	p(1x1)-50/5x5x1				p(2x2)-50/1x1x1	
	6	9	12	15	6, S48	9
Fe-S _{eq}	2,235 (-0,5)	2,224 (-0,9)	2,224 (-0,9)	2,224 (-0,9)	2,238 (-0,3)	2,226 (-0,8)
Fe-S _{ax}	2,141 (-4,6)	2,132 (-5,0)	2,137 (-4,8)	2,137 (-4,8)	2,140 (-4,7)	2,132 (-5,0)
S-S	2,201 (+1,0)	2,197 (+0,8)	2,195 (+0,7)	2,196 (+0,8)	2,195 (+0,7)	2,201 (+1,0)

Analisando novamente os valores obtidos após a relaxação das superfícies da pirita, Tabela 3, pode-se observar que o efeito da clivagem é diferente para as ligações: S-S, Fe-S_{eq} e Fe-S_{ax}. Enquanto que as mudanças nas ligações S-S e Fe-S_{eq} são moderadas, a ligação Fe-S_{ax} diminui significativamente. Como já foi proposto por Stirling *et al.*,¹⁴² a perda dos ligantes ao longo do plano normal à superfície, torna a interação entre os orbitais d_{z^2} (parcialmente preenchidos) dos ferros e os átomos de enxofre axiais (na hibridização sp^3) mais favorável, dessa forma a ligação Fe-S_{ax} torna-se mais forte e diminui de tamanho. Os parâmetros estruturais estão de acordo com o que foi observado para a energia de superfície, independentemente do tamanho ao longo do plano xy ou da espessura da superfície (ao longo de z), não ocorre nenhuma variação significativa nos parâmetros estruturais quando são comparados entre si, da mesma forma como não ocorre mudança significativa na energia de superfície da pirita. Isso sugere novamente que o slab com a menor espessura (6 camadas) pode ser utilizado para representar a superfície (100) da pirita.

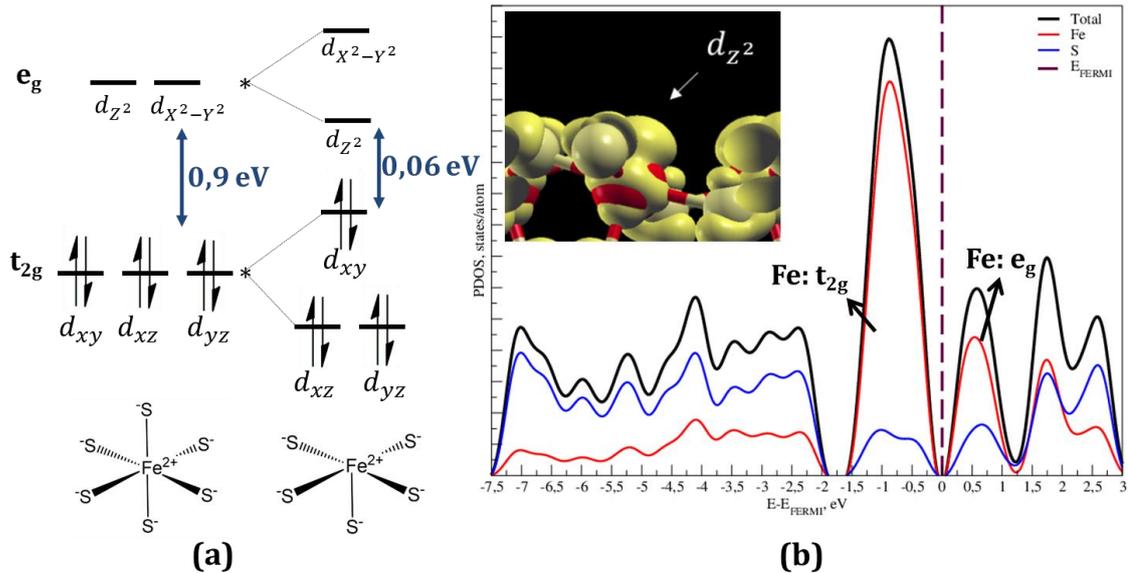


Figura 10- Estrutura eletrônica da superfície (100) da pirita. (a) Modelo baseado na Teoria do Campo Ligante que explica qualitativamente os estados eletrônicos de valência da superfície da pirita. (b) DOS projetado para os átomos de ferro e de enxofre do slab (100) da pirita. A soma total do DOS projetado (linha preta) foi colocada nesta figura. Para o cálculo do DOS foi utilizado o modelo $p(2 \times 2)$ com 6 camadas. O raio de corte de 50 Ry foi utilizado. Em (b) a densidade de estado integrada mostra os estados de valência da superfície da pirita.

Medidas de técnicas espectroscópicas de XPS, UPS e STM^{154,156,157} indicaram que tanto os estados mais altos da banda de valência quanto os estados mais baixos na banda de condução estão localizados nos ferros presentes na superfície da pirita. A análise da densidade de estados calculada neste trabalho para o modelo de slab indicou a mesma tendência dos resultados experimentais, com a predominância dos estados dos ferros na superfície em torno do nível de Fermi, Figura 10. O valor do *band gap* estimado pelos orbitais de KS do slab calculado neste trabalho foi de 0,06 eV. Embora o método DFT não forneça valores precisos de *band gap*, este valor teórico permite concluir se a superfície é ou não metálica. Mesmo dentro das limitações da DFT, o valor de *band gap* está de acordo com o observado utilizando medições de STM, onde é sugerido um valor bastante pequeno de *band gap* (~0,04 eV).^{65,154,157} Segundo Rosso e colaboradores,¹⁵⁴ a interpretação dos dados obtidos por STM indicam duas hipóteses: (1) ou o valor máximo para o *band gap* seria de 0,04 eV; (2) ou a densidades de estados reduz intensamente em torno do nível de Fermi. Estas duas afirmações estão de acordo com o modelo proposto neste trabalho, o gráfico de PDOS mostrado na Figura 10 indica uma diminuição acentuada da densidade eletrônica em torno do nível de Fermi, E_{FERMI} , e um *band gap* bastante pequeno. Isso sugere fortemente que os resultados deste trabalho estão em bom acordo com os dados experimentais.

A adsorção da molécula de água

Inicialmente foi estudado a natureza da interação entre uma molécula de água e a superfície (100) da pirita. Para a modelagem da adsorção da molécula de água, foi utilizada a superfície p(2x2) contendo seis camadas atômicas, que será chamada de S48 por ser um *slab* com quarenta e oito átomos na célula unitária, ver Figura 9. Esses cálculos foram feitos com um raio de corte de 50 Ry e a malha K 1x1x1. Trabalhos recentes publicados mostraram que um *slab* com a mesma espessura e área superficial é suficiente para investigar a interação entre a água ou do ácido sulfídrico com superfície da pirita.^{140,142} Apenas para o estudo da adsorção da água, foi modelado, também, a interação da água com um *slab* contendo doze camadas atômicas, que será chamado de S96 por conter noventa e seis átomos, ver Figura 9. Para o *slab* S96 foi feito o estudo com um raio de corte de 30 Ry e uma malha K de 1x1x1. Outro estudo recente¹⁵⁸ foi realizado com este mesmo modelo de *slab* o no mesmo nível de cálculo. Este estudo com um *slab* S96 foi feito com o objetivo de avaliar se a espessura do *slab* influencia o valor estimado para a energia de adsorção de água, $\Delta_{\text{ads}}E_{\text{água}}$. Como os dois *slabs*, possuem o mesmo tamanho ao longo do plano xy, ou seja, a mesma área superficial, A, ambos possuem oito sítios de adsorção disponíveis para reagir na superfície da pirita.

Duas formas de adsorção foram consideradas, a adsorção molecular e a adsorção dissociativa. Na primeira forma, a água reage doando o par de elétrons não ligantes para o ferro na superfície. Na segunda, ocorre a dissociação da água e o grupo hidroxilo, OH⁻, interage com o sítio de ferro e o próton, H⁺, interage com o átomo de enxofre vizinho. Os aspectos geométricos destes dois modelos podem ser vistos nos itens (a) e (b) da Figura 11. A geometria otimizada e os valores das energias de adsorção foram colocados na Tabela 4 para os *slabs* S48 e S96. O item (c) da Figura 11 mostra a estrutura otimizada para este modelo com os sítios de ferro completamente preenchidos com moléculas de água. A Tabela 4 apresenta os resultados da interação entre as moléculas de água com as superfícies S48 e S96.

Os sítios de Fe(II) da superfície interagem molecularmente com os átomos de oxigênio da molécula de água. Isso já foi observado experimentalmente^{58,60-62,159,160} e previsto por cálculos teóricos.^{65,142,153,158} A adsorção via mecanismo molecular é favorável com um valor de energia de aproximadamente -14 kcal mol⁻¹ (apresentando uma pequena diferença entre os modelos S48 e S96), enquanto que o mecanismo dissociativo é endotérmico com um valor de 18,6 kcal mol⁻¹. Este resultado indica claramente que a água não irá dissociar sobre a superfície normal da pirita, como é observado experimentalmente por Pettenkofer *et al.*⁵⁸ e Guevremont *et al.*^{60-62,159,160} Uma maneira simples pode ser utilizada para interpretar este resultado. A

preferência pelo mecanismo molecular ocorre pelo fato de que quebrar uma ligação O-H da água requer mais energia do que a energia liberada na formação das ligações S-H e Fe-OH na superfície. Em contraste com o que é observado, por exemplo, para a adsorção de água na superfície de óxidos¹⁶¹⁻¹⁶³ (Al₂O₃, TiO₂ e outros não citados) a energia necessária para quebrar a ligação O-H pode ser efetivamente balanceada com a formação da ligação Metal-O e outra ligação O-H sobre a superfície. O mesmo não ocorre para a pirita.

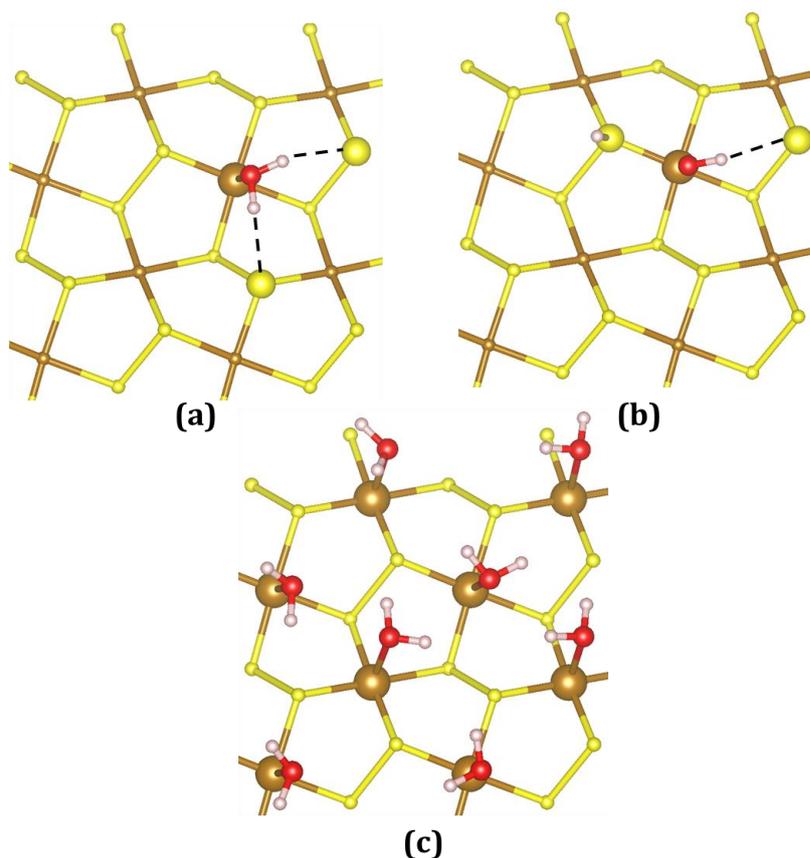


Figura 11- Estruturas otimizadas para a adsorção de água na superfície da pirita. (a) representa a adsorção molecular, (b) a adsorção dissociativa e (c) a adsorção molecular de todos os 8 sítios de ferro pentacoordenados disponíveis na superfície. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. As retas vermelhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio. Para a estrutura (c), as ligações de hidrogênio não foram destacadas com setas vermelhas. Valores em kcal mol⁻¹.

A estimativa para a energia de adsorção molecular da água está em bom acordo com o valor de -10 kcal mol⁻¹ estimados experimentalmente por análise de TPD.¹⁵⁹ Outro resultado utilizando o método DFT/PBE¹⁵⁸ encontrou valor de -15,7 kcal mol⁻¹ para o $\Delta_{\text{ads}}E$ da água, mostrando que o valor calculado neste trabalho de aproximadamente -14 kcal mol⁻¹ está de acordo com o esperado na literatura. Essa pequena diferença entre esses dois últimos valores provavelmente se deve a diferentes configurações da água encontradas no processo de

otimização da estrutura atômica. Outros valores de -50,8 e -11,2 kcal mol⁻¹ foram encontrados utilizando respectivamente o método Hartree-Fock⁶⁵ e potencial empírico.¹⁵³

Tabela 4- Parâmetros estruturais e valores das energias de adsorção, $\Delta_{ads}E_{\text{água}}$, Eq. (2.32), para a interação da água com a superfície (100) da pirita em kcal mol⁻¹. (1) representa a superfície da pirita sem nenhuma molécula água adsorvida, (2) a adsorção via mecanismo molecular da água, (3) representa o mecanismo molecular para a superfície com oito moléculas de água adsorvidas e (4) o mecanismo dissociativo para apenas uma molécula de água na superfície. $S(\hbar)$ é o valor da polarização de spin encontrada nos cálculos, “ $\rho(\text{up})-\rho(\text{down})$ ”. Todas as distâncias de ligação estão em angstrom e os valores de $\Delta_{ads}E_{\text{água}}$ em kcal mol⁻¹. Entre parêntesis estão os erros percentuais, Eq. (2.35), entre os parâmetros dos sistemas (2), (3) e (4) se comparados com os slabs (S48 e S96) sem nenhuma água ligada na superfície, (1):

Parâmetros	(1)		(2)		(3)		(4)	
	S48	S96	S48	S96	S48	S48	S48	S48
Fe-S _{eq}	2,237	2,293	2,261 (+1,0)	2,307 (+0,6)	2,246 (+0,4)	2,255 (+0,8)		
Fe-S _{ax}	2,141	2,179	2,205 (+3,0)	2,266 (+2,7)	2,180 (+1,8)	2,265 (+5,8)		
S-S	2,195	2,224	2,190 (-0,2)	2,117 (-0,0)	2,182 (-0,6)	2,305 (+5,0)		
Fe-O	---	---	2,152	2,188	2,202	1,900		
S(\hbar)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3		
NOx	Fe(II)	Fe(II)	Fe(II)	Fe(II)	Fe(II)	Fe(III)		
$\Delta_{ads}E_{\text{água}}$	---	---	-14,5	-14,2	-13,1	18,6		

Os cálculos revelaram que tanto na adsorção molecular quanto na dissociativa ocorre a formação da ligação de hidrogênio entre a água e os sítios de enxofre mais próximos na superfície. No modelo molecular a água pode adsorver sobre um sítio de Fe(II) e interagir por ligações de hidrogênio com dois átomos de enxofre. As distâncias de ligações S----H encontradas nos cálculos deste trabalho foram de 2,267 e 2,759 Å. A fim de encontrar a verdadeira influência dessas ligações de hidrogênio, Stirling e colaboradores¹⁴² analisaram detalhadamente todas as possíveis configurações para a água adsorvida molecularmente na superfície da pirita. Para avaliar essas ligações de hidrogênio, foi feito o cálculo no ponto (sem otimização de geometria) de várias posições da água geradas pela rotação dos átomos em relação ao eixo da distância Fe-OH₂. As distâncias de ligação O-H e o ângulo H-O-H foram mantidas fixas neste cálculo obtendo uma curva com um valor mínimo de energia. A diferença entre o valor máximo e o valor mínimo de energia encontrados foi de aproximadamente 1,4 kcal mol⁻¹, como indicado pelos autores. Sendo que a configuração mais estável apresenta os valores de 2,353 e 2,930 Å para as ligações S----H e uma energia de adsorção de -12,9 kcal mol⁻¹. Este resultado indica que ocorre a estabilização do sistema devido a formação das

ligações de hidrogênio, porém que esta estabilização é bastante pequena. Os valores deste trabalho estão em bom acordo com o resultado publicado por Stirling e colaboradores,¹⁴² como mostrado na tabela 4.

A formação de ligações de hidrogênio também é observada para a configuração atômica encontrada para a água dissociativamente adsorvida na superfície da pirita. O ânion OH⁻ adsorvido na superfície pode ao mesmo tempo atuar como um doador e um aceptor na formação das ligações de hidrogênio. Este hidrogênio forma uma ligação de hidrogênio fraca com os enxofres tricoordenados na superfície da pirita (S----H= 2,868 Å), enquanto que o próton na ligação S-H também pode interagir por interação de hidrogênio (S----H= 2,735 Å). Stirling e colaboradores¹⁴² também estudaram a rotação do grupo hidroxila em função da energia total do sistema. Este resultado mostrou que a rotação do ligante OH ao longo do eixo que passa pela ligação Fe-OH apresenta apenas um valor de energia. Os autores explicam este comportamento devido a interação de hidrogênio mais forte formada entre os fragmentos da água (OH⁻ e H⁺). Stirling *et al.*¹⁴² também calculou os valores para as distâncias S----H (2,942 e 2,507 Å) e para a energia de adsorção (19,4 kcal mol⁻¹). Ambos os resultados estão de acordo com o calculado neste trabalho (Tabela 4).

Quando uma molécula de água interage covalentemente com um ferro pentacoordenado na superfície, a transferência de carga ocorre de um orbital ocupado da água para um orbital d_{z^2} vazio do ferro da superfície. A transferência de carga não é muito grande, porém ocorre uma mudança observável na geometria da molécula de água. De fato, as ligações O-H aumentam ligeiramente, obtendo um valor 0,014 Å (1 %) maior que a água no mesmo nível de cálculo (0,970 Å). Devido à diminuição da densidade eletrônica em torno do átomo de oxigênio, o ângulo H-O-H aumenta em um grau (1°). O ângulo formado entre as ligações Fe-OH₂ e O-H é de 107° e o ângulo H-O-H da água adsorvida é de 105°, o que indica que a orientação dos pares de elétrons ligantes e não ligantes em torno do oxigênio da água é próxima a um tetraedro. Este resultado confirma que a água doa o par de elétrons para o ferro. A Tabela 4 descreve como que as ligações Fe-S se modificam após a adsorção da água na superfície. O efeito mais importante que ocorre após a água se coordenar é o aumento significativo das distâncias de ligação Fe-S_{ax}. Ao contrário, as ligações Fe-S_{eq} mostraram uma ligeira modificação. A ligação formada entre a água e o orbital d_{z^2} do cátion Fe²⁺, que é um orbital predominantemente antiligante, Figura 10, é responsável por enfraquecer a ligação Fe-S_{ax}. Essa é a razão das ligações Fe-S_{ax} apresentarem maiores variações em tamanho quando comparadas com as ligações Fe-S_{eq} e S-S.

Quando a água adsorve dissociativamente, uma ligação Fe-OH e outra ligação S-H são formadas. A adsorção do grupo OH⁻ envolve a doação do par de elétrons para o orbital d_{z^2} do metal, similar com o que ocorre com a ligação com a água. Esse fato é evidenciado na Tabela 4, onde observa-se uma variação muito maior para a distância Fe-S_{ax} em relação às distâncias Fe-S_{eq} e S-S. O ângulo entre as ligações Fe-O e O-H é de 112°, como esperado. A formação da ligação Fe-OH é consideravelmente mais forte que a ligação Fe-OH₂, sendo que a primeira é 0,252 Å (12 %) menor que a segunda. Ao mesmo tempo que a interação Fe-OH é mais forte que a interação Fe-OH₂, os parâmetros estruturais mostram que a interação com o ferro não perturba muito a distância de ligação O-H, se comparado com o que já foi mencionada para essa distância para a água adsorvida molecularmente, onde ocorre um pequeno aumento de 1 %. A distância O-H da hidroxila é 0,004 Å (0,4 %) maior que a ligação da molécula de água. Cálculo do fragmento molecular OH⁻ foi feito para poder comparar a distância O-H da espécie adsorvida com a mesma espécie em vácuo. O ligante OH⁻ no vácuo apresentou uma distância de 0,011 Å (1,1 %) maior que o calculado para a mesma espécie adsorvida na superfície. Como não há grande diferença entre essas distâncias, a ligação na superfície pode ser interpretada como a interação entre o grupo OH⁻ com a superfície. Para que ocorra a formação do grupo OH⁻ na superfície o ferro envolvido na ligação com o hidróxido deve ter NOx igual a 3+, Fe(III). No mecanismo dissociativo também ocorre a formação da ligação S-H na superfície. Nota-se que, em contraste com o que foi observado para a adsorção molecular da água, a distância S-S no dímero S₂²⁻ também aumenta, indicando que a ligação S-H enfraquece a ligação S-S do dímero. Este resultado sugere que a ligação ocorre entre o próton H⁺ e o dímero de enxofre. Estudos de dinâmica Car-Parrinello¹⁴² indicaram que o hidrogênio ligado ao dímero S₂²⁻ apresenta tendência a ligar com a água do meio formando um próton, o que está de acordo com os resultados apresentados. Este mesmo resultado foi observado na adsorção de água sobre a calcopirita (sulfeto mineral de fórmula CuFeS₂) investigada por De Lima e colaboradores.¹⁶⁴

Um estudo da superfície (100) da pirita totalmente coberta com moléculas de água, formando a primeira camada de adsorção, foi realizado. Os oito sítios de ferro disponíveis na superfície do *slab* para adsorver foram colocados inicialmente para interagir com moléculas de água. Foi utilizado o modelo S48, que apresentou bons resultados de $\Delta_{\text{ads}}E_{\text{água}}$ para a adsorção de uma molécula de água na superfície da pirita. Apenas a adsorção molecular da água foi considerada, pois este mecanismo de adsorção apresenta maior estabilidade que o mecanismo dissociativo na superfície da pirita, Tabela 4. A estrutura mais estável para a adsorção da monocamada sobre a superfície da pirita foi colocada no item (c) da Figura 11. Da mesma forma

que na adsorção de uma molécula de água na monocamada de água interações de hidrogênio são formadas com os sítios de enxofre vizinhos, contudo, ocorre a interação de hidrogênio entre diferentes moléculas de água na superfície. Cada molécula adsorvida, forma duas interações de hidrogênio com duas moléculas de água vizinhas. As distâncias entre os átomos de oxigênio, O---O, das moléculas de água encontram-se entre 2,896 e 3,056 Å.

Com as interações adicionais, devido às ligações de hidrogênio formadas, espera-se que a adsorção de várias moléculas de água na superfície apresente uma estabilização adicional se comparada com a adsorção de apenas uma água na superfície. Porém, um valor ligeiramente menor de energia é observado. O valor da adsorção de oito moléculas de água na superfície encontrado foi de $-104,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, dividindo este valor por oito encontra-se $-13,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, que é o valor médio da adsorção de oito moléculas de água na superfície. Este valor é ligeiramente menor, mais positivo, que o encontrado para a adsorção de apenas uma molécula de água na superfície ($-14,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, ver Tabela 4). Para justificar a pequena diferença entre estes valores, e a menor estabilização da água sobre a superfície formando uma monocamada de adsorção, é necessário analisar os valores das distâncias Fe-OH₂ dispostos na Tabela 4. A média das distâncias Fe-OH₂ na superfície completamente preenchida com moléculas de água é de 2,202 Å, um valor maior em 0,050 Å (2,3 %) do que a distância Fe-OH₂ da adsorção de apenas uma água na superfície (2,152 Å), o que sugere a menor estabilização das moléculas de água nessa superfície. Outro trabalho teórico sugere o mesmo comportamento para a adsorção de água na superfície.¹⁴² De modo geral, a estabilidade adicional formada pelas interações de longa distância é compensada pela desestabilização gerada pelo aumento da ligação Fe-OH₂ e, conseqüentemente, a diferença entre os valores de adsorção é pequeno ($1,4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Este pequeno valor para a diferença de energia indica que a coadsorção de várias moléculas de água não gera nenhuma estabilidade adicional, o que mostra que a adsorção de água é um fenômeno localizado apenas nos sítios ácidos de ferros da superfície.

Adsorção da molécula de oxigênio sobre os sítios de ferro

Os estudos da interação do oxigênio com a superfície da pirita são na maioria dos casos bastante consistentes com os dados experimentais. Até agora, foi analisado detalhadamente as propriedades da superfície (100) da pirita e a sua interação com a água. Na literatura existe vários estudos que mostram detalhadamente o cenário químico da interação da pirita com a água,^{58,60-62,65,159,160} da mesma forma, a interação com o gás oxigênio também foi estudada.^{65,66,68} Para modelar a interação oxigênio-pirita, foi feito inicialmente uma busca na

literatura para identificar as diferentes formas de interação da molécula de oxigênio com os sítios de ferro na superfície.^{65,158,165,166} A superfície da pirita pode interagir com o oxigênio de quatro formas distintas: em ponte, horizontalmente, via mecanismo dissociativo e verticalmente. O primeiro seria a aproximação do oxigênio interagindo com os átomos de ferro da superfície, em que o eixo da ligação O-O forma um ângulo com o plano normal da superfície. O segundo, o oxigênio se aproxima horizontalmente sobre superfície, neste caso ocorre a formação de duas ligações Fe-O₂ na superfície. No terceiro o oxigênio adsorvido horizontalmente se dissocia e forma dois grupos ferrila (Fe⁴⁺=O²⁻) vizinhos na superfície. Por último, a aproximação vertical do oxigênio na superfície (100) da pirita. Essa última forma de aproximação não foi estudada aqui neste trabalho, pois, como mostrado por Sacchi *et al.*,¹⁶⁶ esta aproximação não é energeticamente favorável.

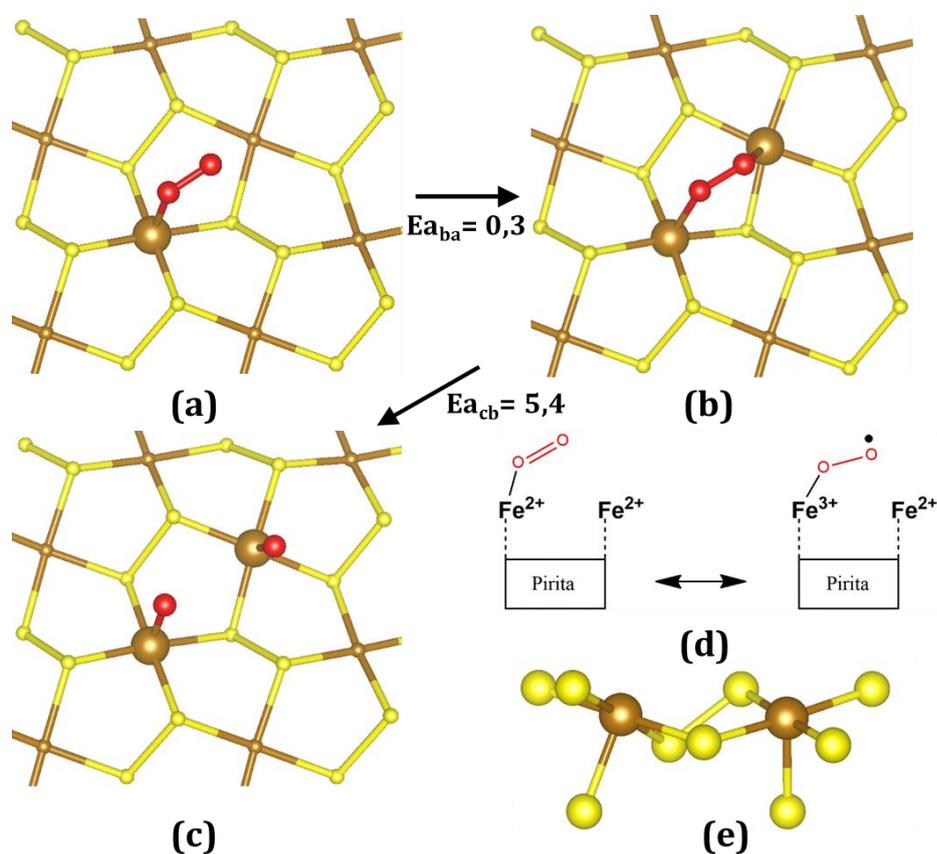


Figura 12- Adsorção de uma molécula de oxigênio com diferentes modos de coordenação. (a) a molécula de oxigênio esta coordenado em ponte, (b) horizontalmente e (c) dissociativamente. Em (d) está representado uma estrutura de ressonância que melhor representa a estrutura da molécula de oxigênio adsorvida em (a), onde a estrutura da direita contribui mais para o híbrido de ressonância. Em (e) está mostrado em detalhe um fragmento da superfície da pirita contendo dois átomos de ferro adjacentes. Valores de E_a em kcal mol⁻¹. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol⁻¹.

Nos cálculos do sistema O₂-FeS₂(100) foi usado o *slab* S48. Um raio de corte de 50 Ry e uma malha K de 1x1x1 foi utilizada. Como o *slab* S96 não apresentou nenhuma melhoria para os valores das energias de adsorção da água na superfície, apenas o *slab* S48 foi utilizado. Na Figura 12 estão as estruturas otimizadas para todos os três diferentes modos de adsorção do oxigênio sobre os sítios Fe(III) na superfície. A Tabela 5 mostra os parâmetros estruturais e as energias de adsorção, $\Delta_{ads}E_{oxi}$, para o oxigênio na superfície. Os resultados obtidos sugerem que o oxigênio interage mais fortemente com a superfície se comparado com o observado para a água. De modo geral, os valores de $\Delta_{ads}E_{oxi}$ são mais favoráveis que os valores de $\Delta_{ads}E_{água}$. Para todas as formas de adsorção do oxigênio na superfície, o mecanismo dissociativo apresentou a menor energia de adsorção, como foi sugerido na literatura por Sit *et al.*¹⁵⁸

Tabela 5- Parâmetros encontrados para as estruturas otimizadas das diferentes formas da molécula de oxigênio se coordenar na superfície (100) da pirita. (1) o oxigênio coordenado em ponte, (2) horizontalmente e (3) dissociativamente. $\Delta_{ads}E_{oxi}$, Eq. (2.33), é a energia de adsorção da molécula de oxigênio em kcal mol⁻¹. $S(\hbar)$ é o valor da polarização de spin encontrada nos cálculos, “ $\rho(up)$ - $\rho(down)$ ”. Todas as distâncias de ligação estão em angstrom e os valores de $\Delta_{ads}E_{oxi}$ em kcal mol⁻¹. “2xFe(III)” indica que dois ferros encontram-se com número de oxidação +3 na superfície e “2xFe(IV)” indica dois ferros +4 na superfície. Entre parêntesis estão os erros percentuais, Eq. (2.35), entre os parâmetros dos sistemas (1), (2) e (3) se comparados com o slab S48 sem nenhuma molécula de água ligada na superfície (ver Tabela 4):

Parâmetros	(1)	(2)	(3)
Fe-S _{eq}	2,270 (+1,5)	2,279 (+1,8)	2,319 (+3,6)
Fe-S _{ax}	2,293 (+7,1)	2,314 (+7,7)	2,384 (+11)
S-S	2,184 (-0,5)	2,189 (-0,3)	2,173 (-1,0)
Fe-O	1,872	1,989	1,664
Fe-O-O	119,1	121,9	---
S(\hbar)	0,9	1,6	4,0
NOx	Fe(III)	2xFe(III)	2xFe(IV)
$\Delta_{ads}E_{oxi}$	-14,9	-16,3	-40,2

Na Tabela 5 estão mostrados os valores para as distâncias de ligação das estruturas otimizadas. O oxigênio adsorvido modifica significativamente tanto o valor da ligação Fe-S_{eq} quanto a distância de ligação Fe-S_{ax}. Como foi mostrado para a água, a posição que mais variou com a presença do oxigênio foi a distância em axial. Isso já era de se esperar, pois com o oxigênio se coordenando através do orbital d_{z^2} do ferro na superfície, a ligação química Fe-S_{ax} enfraquecerá para que a ligação Fe-O₂ seja formada. Para a adsorção em ponte, item (a) da Figura 12, o parâmetro Fe-S_{ax} aumentou em 0,0152 Å, obtendo uma nova ligação 7,1 % maior

que na superfície sem nenhum adsorbato. Esta variação é maior que o observado para a adsorção dissociativa da água (+5,8 %), o que também sugere que o oxigênio adsorve mais fortemente que a molécula de água na superfície. A distância Fe-O₂ formada de 1,872 Å é 13 % menor que a ligação Fe-OH₂ para a água adsorvida molecularmente e 1,5 % menor que a ligação Fe-OH formada para a água adsorvida dissociativamente. Esse último resultado indica que a ligação superfície-oxigênio é muito mais forte que a ligação da superfície com a água molecularmente adsorvida. Porém a interação superfície-oxigênio é um pouco mais forte que a interação da superfície com o grupo OH⁻ no mecanismo dissociativo da água. Assim como foi sugerido que o grupo OH⁻ modifica o NOx do ferro na superfície, o oxigênio por possuir interação ligeiramente maior com a superfície, levaria a formação do Fe(III) na superfície. Análises de STM e XPS mostraram que logo nos momentos iniciais da exposição da superfície da pirita a uma atmosfera de oxigênio ocorre a oxidação do Fe(II) para o Fe(III) em algumas porções da superfície da pirita.^{17,64,65,68} O maior aumento da distância Fe-S_{ax} está de acordo com a formação do Fe(III) na superfície.

Outro parâmetro estrutural que sugere a presença do Fe(III) na superfície é a distância da ligação O-O. A distância O-O após a adsorção do oxigênio na superfície aumentou para um valor de 1,298 Å. Utilizando o mesmo nível de cálculo, foi feito o cálculo da distância O-O para os sistemas moleculares O₂ e O₂⁻ em fase gasosa, obtendo um valor de 1,223 Å para o gás oxigênio e um valor de 1,293 Å para o superóxido. Isso indica que ocorre a transferência do elétron do ferro na superfície para o oxigênio, formando um superóxido na superfície. O ângulo Fe-O-O (119°), próximo a 120°, indica que o oxigênio está com hibridização sp², esse resultado sugere que ocorre uma estrutura intermediária entre o O₂ e O₂⁻ para o oxigênio adsorvido na superfície, obtendo a estrutura representada no item (d) da Figura 12. Como os dados sugerem a presença do Fe(III) e a distância O-O é muito mais próxima à distância de um superóxido, se comparado com o gás oxigênio, provavelmente a espécie O₂⁻ será predominante sobre a superfície e o híbrido de ressonância da direita, item (d) da Figura 12, deve contribuir mais para a estrutura encontrada para o sistema O₂-FeS₂(100).

A análise da adsorção horizontal e dissociativa também foi feita. Na aproximação horizontal um oxigênio que se aproxima paralelo ao plano normal da superfície da pirita interage simultaneamente com dois átomos de ferro adjacentes na superfície da pirita. A disposição dos átomos de ferro e enxofre da superfície (100) da pirita, Figura 12, mostra que o oxigênio em ponte é possível do ponto de vista estrutural. Na horizontal ou na vertical do quadrado que definem a célula unitária da superfície da pirita no plano xy, Figura 12, têm-se

uma sequência de um sítio pentacoordenado de ferro para cada dímero de S_2^{2-} . Nessas duas direções, todas as distâncias encontradas entre dois átomos de ferro mais próximos são sempre um pouco maior que 5 Å, uma distância longa para que ocorra adsorção horizontal. Na direção da diagonal da mesma célula unitária, as distâncias entre os ferros são consideravelmente menores. Na direção da diagonal do quadrado, a estrutura da pirita pode ser interpretada como uma sequência de anéis de cinco membros contendo dois átomos de ferro, um dímero S_2^{2-} e um átomo de enxofre S^- , ver o item (e) da Figura 12. A distância entre os átomos de ferros nos anéis de cinco membros é cerca de 3,7 Å, o que permite a formação da estrutura do oxigênio adsorvido horizontalmente na superfície.

A análise estrutural para a adsorção horizontal do oxigênio, Tabela 5, apresentou valores comparáveis com o que foi observado para a adsorção em ponte do oxigênio na pirita. A distância Fe- S_{eq} variou significativamente menos que a distância Fe- S_{ax} . A ligação Fe- S_{ax} aumentou em 0,173 Å, um valor 7,7 % maior do que esta distância na superfície vazia, isso indica que os dois átomos de ferro que se coordenam com o oxigênio estejam oxidados, “2xFe(III)”. Assim como foi feito para a adsorção em ponte, foi avaliada a distância O-O do oxigênio após a sua adsorção sobre a superfície. A distância encontrada foi de 1,365 Å. Cálculos moleculares para o íon peróxido, O_2^{2-} , e para o peróxido, H_2O_2 , encontraram distâncias de 1,304 e 1,466 Å, respectivamente. A distância do oxigênio encontrada na superfície possui um tamanho intermediário entre os valores encontrados para O_2^{2-} e H_2O_2 , sugerindo que o O_2 na superfície é reduzido concomitantemente com a oxidação do Fe(II) no sítio onde foi adsorvido, formando o grupo Fe(III)-O-O-Fe(III) na superfície.

Os resultados para o mecanismo dissociativo do oxigênio sobre a superfície (100) da pirita (ver item (c) da Figura 12) indicam a quebra da ligação O-O da molécula de oxigênio formando dois fragmentos $Fe^{4+}=O^{2-}$ na superfície da pirita. Os resultados obtidos para a adsorção dissociativa do oxigênio na superfície da pirita mostraram que na adsorção dissociativa ocorre uma perturbação muito maior nos parâmetros estruturais da superfície. Comparando esta adsorção com as adsorções em ponte e horizontal, observa-se que ela apresenta uma maior variação na distância Fe- S_{ax} , 0,243 Å (11 %), obtendo o maior aumento desta ligação entre todas as adsorções do oxigênio, Tabela 5. Além disso, as ligações Fe- S_{eq} e S-S também variaram bastante, quando comparado as diferentes adsorções. Isso sugere que a interação superfície-oxigênio no mecanismo dissociativo é maior que o dos outros mecanismos. A ligação Fe-O é a menor entre todas, o que também sugere uma maior interação. As energias

de adsorção, $\Delta_{\text{ads}}E_{\text{oxi}}$, indicaram que a adsorção dissociativa possui o menor valor entre todas as adsorções, Tabela 5.

A adsorção da molécula de oxigênio sobre os sítios de enxofre

Além da interação entre os sítios de ferro com a molécula de oxigênio, foi avaliado a interação ente os sítios de enxofre com as moléculas de oxigênio. Como foi mencionado neste capítulo, a reatividade na superfície da pirita está relacionada com os orbitais d_{z^2} do ferro, este último resultado foi proposto experimentalmente e tem sido corroborado por resultados teóricos. Porém, como pode ser visto na Figura 10, estados eletrônicos do enxofre apresentam uma pequena participação na banda de condução da densidade de estados da pirita, e isso pode ser utilizado para sugerir que o enxofre apresenta reatividade frente aos diferentes adsorbatos na superfície da pirita. Devido a isso, analisamos a adsorção das moléculas de água e oxigênio sobre um sítio de de enxofre na superfície da pirita. Nenhum mínimo de energia potencial foi encontrado para a molécula de água nesta posição, e no procedimento de otimização de geometria, a água é repelida da superfície estabilizando-se por ligações de hidrogênio com os sítios de enxofre. Este mesmo resultado foi sugerido na literatura previamente.¹⁵⁸ Em analogia com o que foi desenvolvido para a reatividade dos sítios de Fe(II) na presença da molécula de oxigênio, os modos de adsorção em ponte, horizontal e dissociativa sobre os sítios de enxofre foram avaliadas individualmente para identificar qual apresenta a menor energia de adsorção na superfície da pirita.

Assim como foi observado para a água, a molécula de oxigênio não estabiliza adsorvendo-se em ponte sobre os sítios de enxofre, e na otimização de geometria, a molécula de oxigênio é repelida da superfície da pirita. A distância S(-I)---O₂ encontrada foi de 3,821 Å, ver Figura A3. A adsorção horizontal foi avaliada de duas formas: (1) adsorvendo a molécula de oxigênio a um sítio de ferro e um sítio de enxofre, e (2) adsorvendo a molécula de oxigênio a dois sítios de enxofre adjacentes. Na primeira tentativa, após a otimização de geometria a molécula de oxigênio estabiliza ligada apenas ao sítio de ferro, e nenhuma ligação S-O é formada, Figura A3. A estrutura obtida é a mesma que a mostrada no item (a) da Figura 12. Para a molécula de oxigênio adsorvida à dois sítios S(-I) na superfície, a molécula de oxigênio cliva a ligação O-O e a adsorção dissociativa é observada sobre a superfície da pirita, como mostrado na Figura A3. A partir deste resultado estudamos a adsorção dissociativa da molécula de oxigênio sobre a superfície da pirita.

Diferente das adsorções em ponte e horizontal, a adsorção dissociativa apresenta grande estabilidade sobre a superfície (100) da pirita. A estrutura do item (c) da Figura 13, mostra a estrutura mais estável para esta adsorção da molécula de oxigênio. No modelo de *slab* são observados oito espécies S_2^{2-} , e por isso podem ser formadas até oito ligações S=O na superfície da pirita. Diferentes configurações para a ligação S=O foram testadas, mas todas apresentam o mesmo valor de energia potencial. Na estrutura do item (c) da Figura 13, a ligação S=O formada foi estimada em 1,497 Å. A energia de adsorção para a dissociação da molécula de oxigênio sobre os sítios de enxofre foi de $-53,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, um valor $-13,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que a adsorção dissociativa sobre dois sítios de ferro na superfície. O que mostra que os sítios de enxofre apresentam reatividade na superfície da pirita frente às moléculas de enxofre.

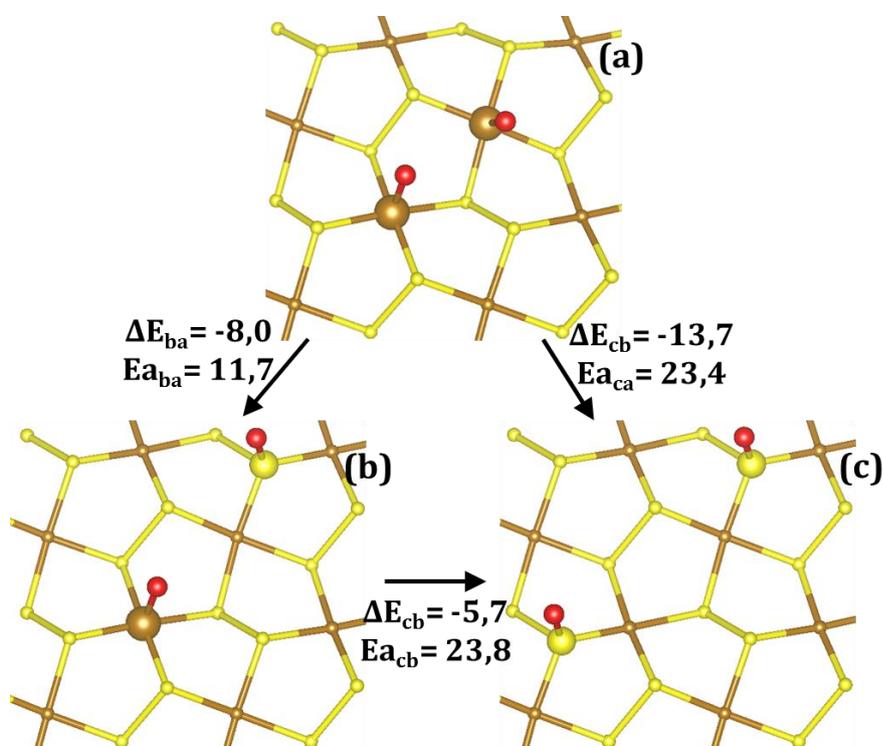


Figura 13- Adsorção da molécula de oxigênio sobre os sítios de enxofre presentes na superfície (100) da pirita. Valores em kcal mol^{-1} . As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície.

Como mencionado na introdução deste trabalho, reações paralelas podem ocorrer sobre a superfície da pirita, e apesar de majoritariamente a água ser fonte de átomos de oxigênio para a formação de sulfatos no meio, uma pequena parcela dos sulfatos formados possuem átomos de oxigênio vindos das moléculas de oxigênio. Baseado nisso, simulamos a energia de ativação para a formação do oxigênio dissociado sobre os sítios S(-I) na superfície da pirita a partir da adsorção em ponte do oxigênio. Fazendo isso a conversão da molécula de oxigênio adsorvida

nos sítios de ferro para a molécula de oxigênio adsorvida nos sítios de enxofre. Estes resultados estão dispostos nas Figura 12 e Figura 13 deste capítulo. A energia de ativação para a conversão da adsorção em ponte para a adsorção horizontal sobre os sítios de ferro foi estimada em $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, um valor bastante pequeno. A partir da adsorção horizontal, pode ocorrer a quebra da ligação O-O para formar o oxigênio dissociado sobre a superfície da pirita, a energia de ativação para esta etapa foi estimada em $5,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Como mostrado na Figura 13, a adsorção dissociativa pode ocorrer sobre os sítio S(-I) na superfície da pirita. Para simular a formação desta espécie na superfície da pirita, foi estudado a conversão destas duas espécies considerando o intermediário mostrado no item (b) da Figura 13, onde um átomo de oxigênio adsorve-se sobre um sítio de ferro e o outro átomo de oxigênio adsorve-se sobre o sítio de enxofre. A energia de ativação para formar esta última espécie a partir da adsorção dissociativa entre dois sítios de ferro foi estimada em $11,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. A próxima etapa leva a formação da adsorção dissociativa sobre os dois sítios S(-I) e foi estimada em $23,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Além dessas etapas, uma etapa envolvendo os ítem (a) e (c) da Figura 13 foi simulada, e a energia de ativação de $23,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ foi encontrada.

Estes resultados mostram que a formação de sulfatos pode ocorrer sobre a superfície da pirita a partir da molécula de oxigênio. Isto está de acordo com o observado por Kendelewicz e colaboradores,⁶⁸ que observaram que após um tempo longo de exposição da superfície da pirita ao gás oxigênio, a presença de sulfatos foi observada na superfície da pirita. Porém como discutido pelos mesmos autores e por outros trabalhos, na presença de água, o processo de oxidação ocorre muito mais rapidamente do que o observado quando apenas o oxigênio está presente. A energia de ativação para a formação da primeira ligação S=O sobre a superfície da pirita foi estimada em $23,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, Figura 13, como será visto no próximo capítulo, na presença de água a energia para formar a ligação S-O sobre a superfície apresenta energia de ativação significativamente menores. O que sugere que a presença da água no meio aumenta a velocidade da reação.

A coadsorção das moléculas de água e oxigênio

A coadsorção da água e do oxigênio molecular sobre a superfície (100) da pirita é a primeira etapa para descrever a sua oxidação em ambiente natural. Como sabemos, o oxigênio é um dos gases mais abundantes presentes no ar atmosférico e atua como um agente oxidante em diversas reações químicas. Uma série de estudos da reatividade da superfície da pirita clivada em ultra vácuo tem mostrado que as características dos espectros são bastantes

parecidas quando a superfície é exposta a uma mistura pura de O_2/H_2O ou diretamente exposta ao ar atmosférico (contendo outros gases atmosféricos).^{59-62,64,68,75,159,160} Do ponto de vista dos cálculos teóricos, para estudar o mecanismo de oxidação da superfície é necessário entender, primeiramente, qual é a maneira como os adsorbatos (oxigênio e água) se adsorvem na superfície, e como eles podem interagir entre si. É observado experimentalmente que no início da oxidação da pirita, a superfície está com os sítios Fe(II) coordenados covalentemente com as moléculas de água.⁶⁴ Dessa forma, a coadsorção da água com o oxigênio foi feita considerando a superfície (100) da pirita com todos os sítios Fe(II) saturados com moléculas de água, Figura 14. Surge, então, a questão de como o oxigênio adsorve-se sobre a superfície da pirita: em ponte, horizontalmente ou dissociativamente. E, em qual sítio (Fe^{2+} ou S^-) a molécula de oxigênio apresenta maior estabilidade na presença de águas adsorvidas na superfície.

A coadsorção da molécula de água com uma molécula de oxigênio em ponte foi simulada como mostrado no item (a) da Figura 14. Uma molécula de água e uma molécula de oxigênio foram colocadas em sítios de ferros adjacentes, os mesmos mostrados no item (e) da Figura 12, e os outros seis sítios de ferro foram saturados com moléculas de água. Desta forma, a coadsorção das espécies e a interação entre a água e o oxigênio pode ser simulada teoricamente. A análise estrutural mostrou que não houve nenhuma variação dos sítios de adsorção se comparados com os seus análogos (a adsorção de apenas uma molécula de água na superfície e a adsorção de apenas uma molécula de oxigênio em ponte). A interação via ligação de hidrogênio entre a água e o oxigênio é possível. Neste caso, o átomo de oxigênio da água atua como um doador (pois está ligado covalentemente com o hidrogênio) e o átomo oxigênio da molécula de oxigênio como um receptor, formando a ligação de hidrogênio. Como mostrado no item (a) da Figura 14, duas ligações de hidrogênio são formadas entre a molécula de oxigênio e duas moléculas de água adsorvidas em sítios de Fe(II) vizinhos. A distância de ligação O---O e o ângulo O-H---O para a primeira ligação são 2,741 Å e 162,8°, para a segunda os parâmetros estruturais são 2,488 Å e 177,9°, respectivamente. Estes valores são adequados para a estabilização do sistema via ligação de hidrogênio, pois, estruturalmente, distâncias O---O entre 2 e 3 Å e ângulos O-H---O próximos a 180° favorecem as interações de hidrogênio.¹⁶⁷

Para encontrar uma melhor evidência sobre a possível interação de hidrogênio, o valor da energia de adsorção para este sistema foi calculado e comparado com a adsorção dos seus análogos. A coadsorção das seis moléculas de água e da molécula de oxigênio em ponte é energeticamente favorável, com um valor de -128,3 kcal mol⁻¹. Subtraindo deste valor as energias de adsorção da água (-14,5 kcal mol⁻¹, ver Tabela 4) e da adsorção do oxigênio (-14,9

kcal mol⁻¹, ver Tabela 5), obtêm-se um valor de -12,2 kcal mol⁻¹. Dividindo este valor por dois, obtém-se o valor de -6,1 kcal mol⁻¹. Como a diferença nos parâmetros estruturais não modifica quando comparado a coadsorção com as espécies adsorvidas individualmente, este último valor de energia pode ser interpretado como a energia de estabilização adicional gerada pela interação água-oxigênio. Estudos teóricos DFT/PBE utilizando o formalismo de ondas planas encontraram que a energia de dimerização da água (que é o valor da interação de hidrogênio formada entre duas moléculas de água em fase gasosa) é de -5,1 kcal mol⁻¹. Esta energia de dimerização é próxima ao valor encontrado para a estabilização adicional na coadsorção de água e oxigênio, o que sugere, também, que a interação entre as duas moléculas ocorre via ligação de hidrogênio.

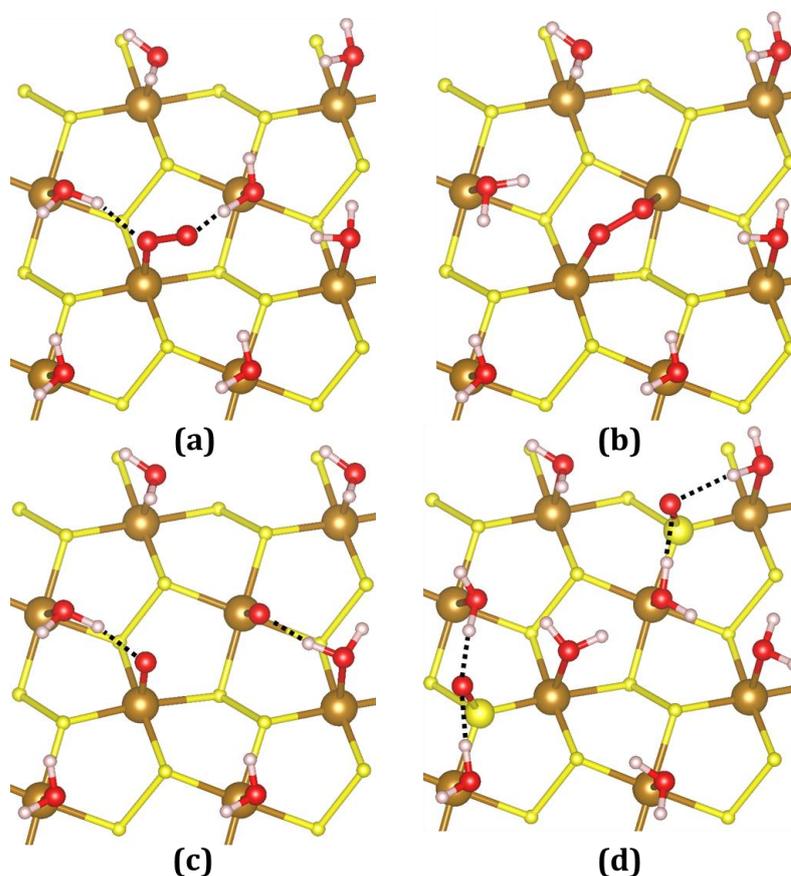


Figura 14- Modelos elaborados para simular a coadsorção de água e oxigênio na superfície da pirita. (a) adsorção de sete moléculas de água e uma molécula de oxigênio adsorvido em ponte. (b) adsorção de seis moléculas de água e uma molécula de oxigênio dissociada. (c) adsorção de seis moléculas de água e uma molécula de oxigênio adsorvida horizontalmente. (d) adsorção de oito moléculas de água com uma molécula de oxigênio adsorvida dissociativamente sobre os sítios de enxofre. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água e oxigênio. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol⁻¹.

A coadsorção entre as moléculas de água e o oxigênio adsorvido dissociativamente ocorre como indicado no item (c) da Figura 14. A distância de ligação Fe=O encontrada foi de 1,698 Å; 0,034 (2,0 %) maior que o valor encontrado para apenas a adsorção do oxigênio dissociado sobre a superfície (1,664 Å). A distância Fe-OH₂ foi estimada em 2,151 Å; 0,001 Å (0,1 %) menor que o valor de 2,152 Å encontrado para a adsorção de apenas uma água adsorvida molecularmente sobre a superfície. Entre as seis moléculas de água ligada covalentemente sobre os sítios de ferro, apenas duas podem formar ligação de hidrogênio com o grupo oxo, ver Figura 14. A distância O---O e o ângulo O-H---O encontrados para a primeira ligação de hidrogênio é 2,638 Å e 167,9°; para a segunda esses valores estruturais são 2,676 Å e 158,6°, respectivamente. A ligação O-H das duas moléculas de água mais próximas aos grupos O²⁻ é 1,023 Å; 0,053 Å (5,5 %) maior que o valor da ligação O-H de uma molécula de água no vácuo. O aumento da ligação O-H sugere junto com os valores de O---O e O-H---O a formação da ligação de hidrogênio na superfície da pirita. Apesar de não ser observado uma grande diminuição do valor da ligação Fe-OH₂, a interação de hidrogênio ocorre com o aumento da ligação Fe=O, que diminui a distância O---O e aumenta o ângulo O-H---O, estabilizando ainda mais as ligações de hidrogênio na superfície. A energia de adsorção calculada para esse sistema foi estimada em -140,3 kcal mol⁻¹. Subtraindo desse valor seis vezes a adsorção de uma molécula de água (-14,5 kcal mol⁻¹, ver Tabela 4) e a adsorção dissociativa do oxigênio (-40,2 kcal mol⁻¹, ver Tabela 5) a energia encontrada é de -13,8 kcal mol⁻¹. Dividindo este último valor por dois, a interação de hidrogênio entre as espécies O²⁻ e H₂O adsorvidas na superfície pode ser estimada em -6,7 kcal mol⁻¹.

Diferente do que foi observado para a adsorção em ponte e dissociativa sobre a superfície da pirita com o sítio Fe(II) saturados com moléculas de água, após a adsorção horizontal da molécula de oxigênio não ocorre grande estabilização do sistema devido às ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de oxigênio e água. Os valores das ligações Fe-O, O-O e O---O encontrados foram 2,012, 1,390 e 3,549 Å. A energia de adsorção encontrada para este sistema foi de -106,7 kcal mol⁻¹. Subtraindo desse valor seis vezes a adsorção de uma molécula de água (-14,5 kcal mol⁻¹, ver Tabela 4) e uma vez a adsorção dissociativa do oxigênio (-16,3 kcal mol⁻¹, ver Tabela 5) a energia encontrada é de -3,4 kcal mol⁻¹. Dividindo este valor por dois, têm-se -1,7 kcal mol⁻¹ para cada ligação de hidrogênio formada, a menor energia de estabilização encontrada entre as três formas de adsorção da molécula de oxigênio sobre os sítios de ferro na superfície da pirita.

Como o oxigênio e as moléculas de água competem pelos sítios de ferro na superfície da pirita, foi estudado a reação de troca de uma molécula de água (ou duas) com uma molécula de oxigênio considerando inicialmente a estrutura do item (c) na Figura 11. As reações de troca foram feitas subtraindo a energia dos produtos da energia dos reagentes, e tem como objetivo avaliar se a adsorção dos átomos de oxigênio seria favorável ou não em relação a adsorção de água na superfície (100) da pirita. Para a primeira reação, envolvendo a adsorção em ponte do oxigênio, item (a) da Figura 14, a variação de energia foi de $-23,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, indicando que a troca de uma molécula de água por uma de oxigênio seria energeticamente favorável na superfície. Da mesma forma que o oxigênio pode se difundir no meio para se adsorver em ponte sobre a superfície da pirita, o mesmo pode adsorver dissociativamente, como mostrado no item (c) da Figura 14. Diferente da adsorção em ponte, o oxigênio adsorvido dissociativamente reage com dois sítios de ferro, ocorrendo a troca de uma molécula de oxigênio com duas moléculas de água. O cálculo da energia dos reagentes menos a energia dos produtos indicou uma adsorção mais favorável, com um valor de $-35,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por último, foi elaborado a reação de troca de duas moléculas de água pela molécula de oxigênio adsorvida horizontalmente, e a reação de troca avaliada foi de $-2,18 \text{ kcal mol}^{-1}$. Todas as reações de troca são energeticamente favoráveis, e entre as três a adsorção dissociativa é a que apresenta a maior estabilidade na superfície (100) da pirita.

A adsorção mais estável do oxigênio sobre a superfície da pirita na ausência de água ocorre quando a molécula de oxigênio dissocia sobre os sítios de enxofre presentes na superfície da pirita. Por isso, como mostrado no item (d) da Figura 14, a adsorção da molécula dissociada com oito moléculas de água presentes nos sítios Fe(II) foi avaliada em nossos cálculos. A energia de adsorção total avaliada foi de $-195,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, subtraindo o valor de $-104,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ relativo a adsorção de oito moléculas de água na superfície da pirita, é obtido o valor de $-36,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor é a energia de estabilização do sistema devido às ligações de hidrogênio formadas. Em torno dos grupos O^{2-} na superfície, várias moléculas de água estabilizam por ligações de hidrogênio, além disso, moléculas de água apresentam estabilidade ligadas entre si. Por isso o valor tão alto para as ligações de hidrogênio. Devido a complexidade do sistema formado, não foi possível estimar o valor para apenas uma das ligações de hidrogênio. Porém os cálculos deixaram claro que na presença do excesso de água, a dissociação da molécula de oxigênio sobre a superfície é energeticamente favorável.

Capítulo 4 – Etapas iniciais do Mecanismo de oxidação da piritaⁱ

Vários estudos foram reportados utilizando técnicas capazes de estudar a superfície da pirita e avaliar a sua reatividade frente às moléculas de oxigênio e água. Em particular, Nesbitt et al.⁶⁴ mostraram que após um longo período (nove dias) de exposição da superfície da pirita ao ar atmosférico ocorre a formação de sulfatos sobre a superfície, e várias espécies contendo átomos de hidrogênio e oxigênio (OH^- , OOH^{2-} , O_2^- , O^{2-} , OH_2) foram identificadas no início deste processo, antes mesmo que qualquer evidencia de uma ligação S-O fosse observada. Por causa disso, uma maior atenção foi dada para as etapas iniciais do processo de oxidação da pirita e vários caminhos de reação para a formação da primeira ligação S-O foram avaliados. No capítulo anterior focamos no estudo das adsorções da molécula de água e oxigênio, e previmos que a molécula de oxigênio pode adsorver dissociativamente sobre os sítios S(-I) na superfície da pirita formando a primeira ligação S-O. Neste capítulo, a formação da ligação S-O será simulada considerando a água como fonte de átomos de oxigênio para a formação de sulfatos no meio. Como mencionado na introdução deste trabalho, experimentos com água isotopicamente marcada ($\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$),^{31,45-48,50} mostram que majoritariamente os átomos de oxigênio incorporados nas moléculas de sulfatos são oriundos das moléculas de água. Devido a esse último resultado, avaliamos o mecanismo de formação da ligação S-O a partir da quebra das ligações O-H das moléculas de água e a transferência dos átomos de oxigênio para os sítios S(-I) presentes na superfície da pirita.

Para facilitar a compreensão e poder propor de forma simples o mecanismo de oxidação da pirita, as reações envolvidas foram separadas em dois tipos (I e II). As reações do Tipo I são um processo redox que envolve dois sítios de ferro na superfície. Esse tipo de reação pode ocorrer por dois caminhos distintos: (1) a dissociação da molécula de oxigênio, e/ou (2) as reações de quebra da ligação O-H de uma molécula de água adsorvida à um sítio de Fe(II). As reações do Tipo II envolvem um sítio de ferro e um sítio de enxofre, onde após a quebra da ligação O-H ocorre a formação de uma ligação S-O e a oxidação do sítio de S(-I). Como foi mostrado no capítulo anterior as moléculas de água não preferem os sítios S(-I), para que as reações do Tipo II ocorram é necessário que a água estabilize-se por ligações de hidrogênio com espécies adsorvidas sobre o sítio de ferro. Somente, assim, a reação de transferência de hidrogênio pode ocorrer. No capítulo anterior, mostramos que a metodologia aplicada neste

trabalho é capaz de descrever as interações de hidrogênio entre as diferentes espécies adsorvidas.

A Figura 15 mostra a formação da primeira ligação S-O a partir da adsorção em ponte do oxigênio. Na estrutura do item (a) da Figura 15 as moléculas de oxigênio e água adsorvem sobre dois sítios de ferro adjacentes. A energia de adsorção das espécies foi estimada em $-35,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Comparando este valor de adsorção com o valor para apenas uma molécula de água ($-14,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, ver Tabela 4) e para uma molécula de oxigênio em ponte ($-14,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, Tabela 5), a energia da ligação de hidrogênio é estimada em $-5,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Uma reação do Tipo I com a transferência do átomo de hidrogênio da molécula de água para o oxigênio ocorre com a formação dos grupos Fe(III)-OOH^- e Fe(III)-OH^- na superfície. A energia de ativação (E_a) e a variação de energia (ΔE) são $1,8$ e $3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. A formação da ligação S-OH sobre a superfície ocorre a partir de uma reação do Tipo II, onde, inicialmente, a molécula de água adsorve sobre a superfície e interage com as espécies OOH^- e OH^- por ligação de hidrogênio. As distâncias O---O entre o oxigênio da molécula de água e os átomos de oxigênio das espécies OOH^- e OH^- são $3,819$ e $3,063 \text{ \AA}$, respectivamente. A distância entre o átomo de oxigênio da molécula de água e o sítio de enxofre mais próximo (S---- OH_2) é $3,092 \text{ \AA}$. O valor de ΔE para a água adsorver neste arranjo atômico é de $-0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. A energia de ativação e a variação de energia para a formação da ligação S-OH é $18,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-8,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente.

Além da reação mostrada na Figura 15, outras reações envolvendo os grupos Fe(III)-OOH^- e Fe(III)-OH^- foram avaliadas. Outro mecanismo para a formação da ligação S-O a partir do oxigênio adsorvido em ponte foi avaliada, e os resultados estão mostrados no apêndice deste trabalho, Figura B3. A partir de uma reação do Tipo I, uma molécula de água pode adsorver sobre um sítio Fe(II) próximo ao grupo Fe(III)-OOH^- e transferir o átomo de hidrogênio para formar a molécula de peróxido de hidrogênio (HOOH) sobre a superfície. Esta possibilidade foi avaliada, porém a espécie HOOH não apresentou estabilidade na superfície da pirita. Alguns estudos experimentais mostram que peróxidos podem ser formados sobre a superfície da pirita,¹² porém a formação do peróxido sobre a superfície deve seguir outro caminho de reação. Outra possibilidade pode ocorrer para uma molécula de água adsorvida em um sítio Fe(II) adjacente ao grupo Fe(III)-OH^- . Esta segunda reação ocorre com a concomitante transferência do átomo de hidrogênio para o grupo Fe(III)-OH^- e a transferência do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) para o sítio de enxofre mais próximo. Esta reação apresenta variação de energia positiva de $30,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ e energia de ativação de $40,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Essa energia de ativação é muito maior do

que a energia de 18,2 kcal mol⁻¹ mostrada na Figura 15, o que sugere que o mecanismo para a formação da primeira ligação S-OH ocorre a partir de uma molécula de água do meio (do *bulk*), e a formação da primeira ligação S-OH não deve envolver alguma molécula de água adsorvida sobre a superfície da pirita.

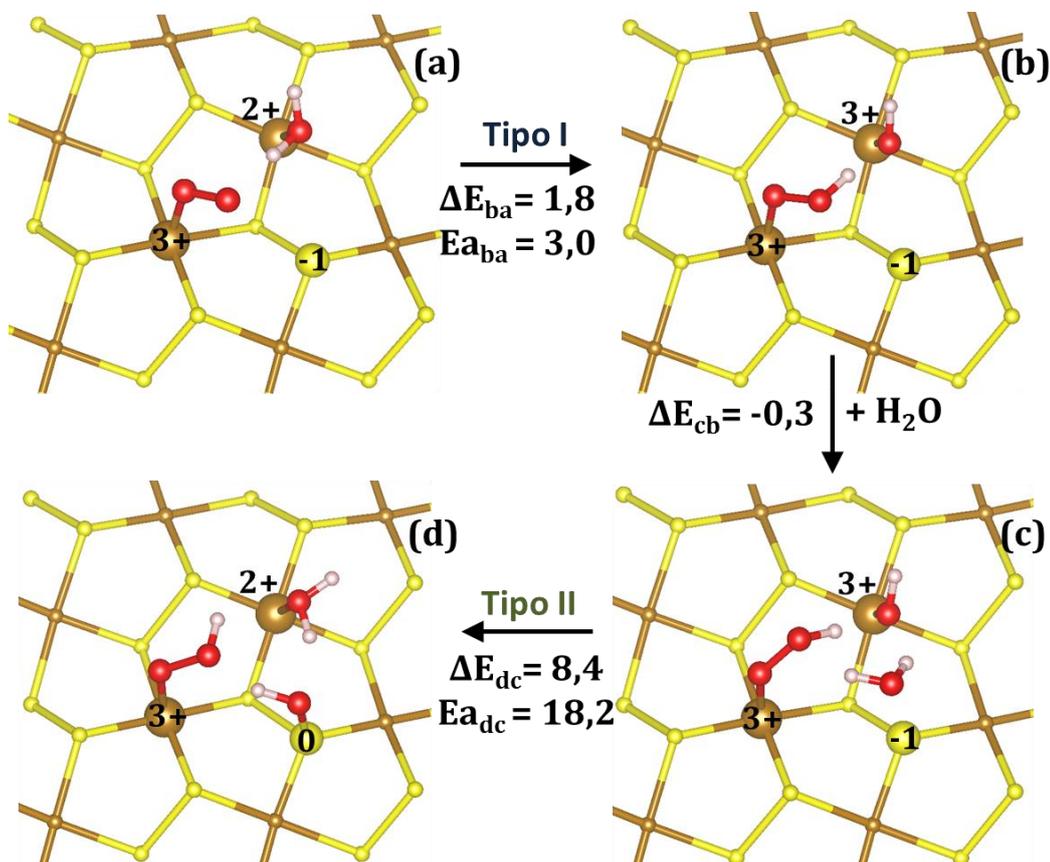


Figura 15-Formação da primeira ligação S-O a partir da adsorção em ponte do oxigênio sobre a superfície (100) da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol⁻¹.

A reatividade dos grupos Fe(III)-O-O-Fe(III) e Fe(IV)=O²⁻ foi feita considerando inicialmente a coadsorção de uma molécula de oxigênio com duas moléculas de água adsorvidas em sítios de Fe(II) próximos, como mostrado no item (a) da Figura 16. As distâncias O---O entre os átomos de oxigênio das moléculas de água e oxigênio é cerca de 3,572 Å, um valor muito grande para que a estabilização ocorra devido a formação de ligações de hidrogênio. A partir desta estrutura, a formação dos grupos Fe(III)-OH⁻ pode ocorrer pela dissociação da ligação O-O seguida de uma reação de transferência de átomo de hidrogênio. Os valores de E_a e ΔE para a dissociação da ligação O-O são 4,1 e -35,1 kcal mol⁻¹, respectivamente. A estabilização do sistema por ligações de hidrogênio é de -8,0 kcal mol⁻¹ por molécula de água. Comparando essa reação com a dissociação da molécula de oxigênio sem nenhuma água

presente na superfície (Figura 12) e com as duas moléculas de água adsorvidas (Figura 16) é observado que a presença da água diminui a energia de ativação em 1,3 kcal mol⁻¹. Isso ocorre devido a estabilização do estado de transição pela formação de ligações de hidrogênio entre a molécula de água e as espécies O²⁻. Para formar as espécies OH⁻ na superfície, uma reação do Tipo I com a transferência de dois átomos de hidrogênio para as duas espécies O²⁻ pode ocorrer. Dessa forma, quatro grupos OH⁻ são formados. Como mostrado na Figura 16, essa reação é energeticamente favorável, com variação de energia de -5,2 kcal mol⁻¹. A energia de ativação encontrada foi de 5,0 kcal mol⁻¹, um valor ligeiramente maior que na etapa de dissociação da ligação O-O da molécula de oxigênio.

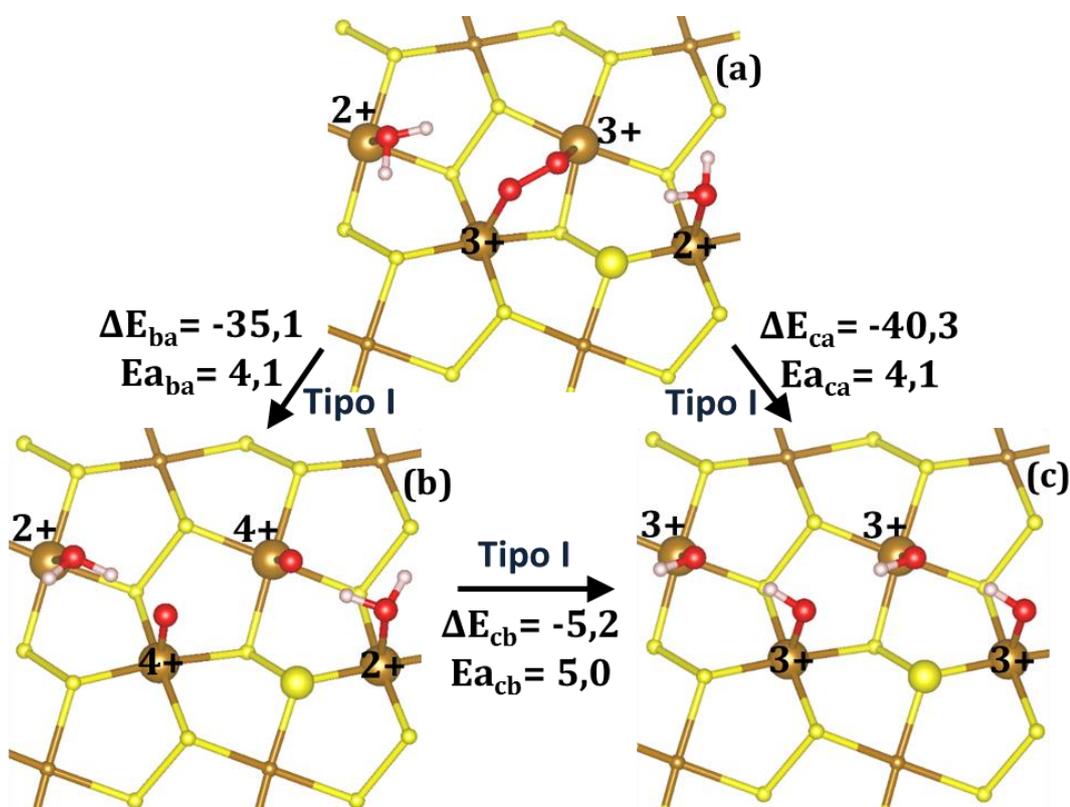


Figura 16-Formação dos grupos Fe(III)-OH a partir da adsorção horizontal e dissociativa do oxigênio sobre a superfície (100) da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol⁻¹.

Começando pela estrutura do item (a) da Figura 16, que contém o oxigênio adsorvido em ponte, foi avaliado a reação com a formação direta dos grupos OH⁻ sem passar por um intermediário contendo os grupo Fe(IV)=O²⁻. Para esta reação a energia de ativação é de 4,1 kcal mol⁻¹. Esse valor é menor que o valor encontrado para a reação envolvendo o grupo Fe(IV)=O²⁻ como intermediário (5,0 kcal mol⁻¹). Essa diferença entre as energias de ativação não é grande o suficiente para justificar se o grupo Fe(IV)=O²⁻ é um intermediário da reação de

oxidação da pirita. Diferenças em torno de 2 kcal mol⁻¹ são esperados para estudos utilizando a teoria do funcional de densidade. Provavelmente, a dissociação da ligação O-O ocorre na superfície, porém, trabalhos experimentais¹⁵⁸ utilizando técnicas de ciência de superfície, não indicam a formação dos grupos Fe(IV)=O²⁻ na superfície da pirita. Uma possível explicação pode ser dada devido a reatividade dos grupos O²⁻, mesmo que eles sejam formados, estas espécies podem facilmente receber o átomo de hidrogênio das moléculas de água adsorvida aos sítios de ferro para formar as espécies OH⁻. Em outras palavras, o tempo de vida do intermediário mostrado no item (b) da Figura 16 não deve ser longo o suficiente para que ocorra a identificação por técnicas experimentais, ou mesmo, não existir.

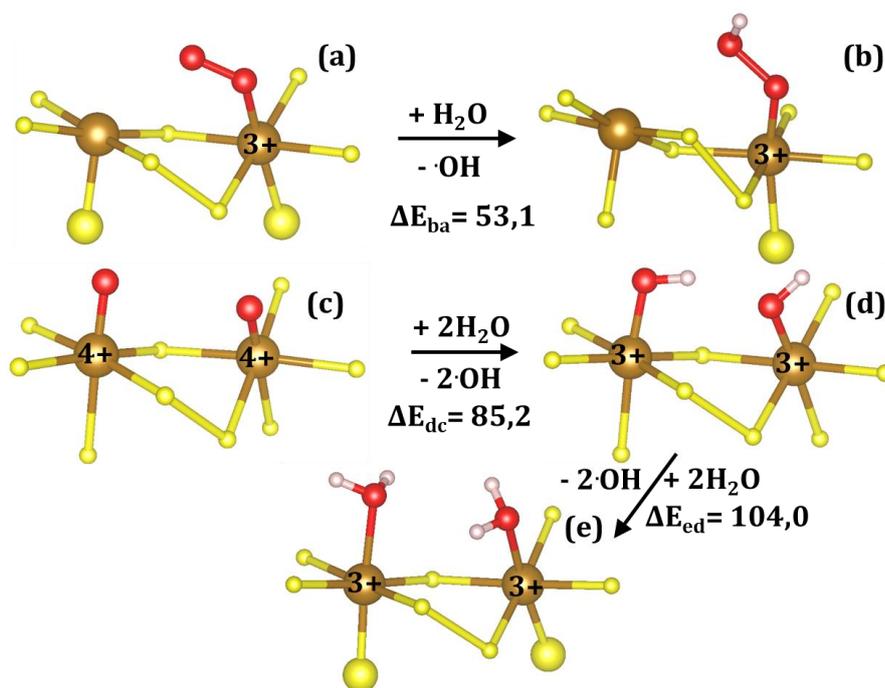


Figura 17- Fragmento da superfície (100) da pirita mostrando a formação do radical hidroxila ($\cdot OH$) a partir da reação entre os grupos Fe(III)-OOH, Fe(III)-OH Fe(IV)=O²⁻ e as moléculas de água do meio reacional. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol⁻¹.

Alguns trabalhos sugerem a formação de radicais na superfície da pirita.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Por causa disso, foi simulado algumas reações (Figura 17) envolvendo as espécies O₂⁻, OH⁻ e O²⁻ com a formação de radicais hidroxila no meio. A reação entre os grupos Fe(III)-O₂⁻ e duas moléculas de água do meio para a formação de dois grupos Fe(III)-OOH⁻ sobre a superfície e o radical hidroxila ($\cdot OH$) no meio foi calculado. A variação de energia estimada no mesmo nível de cálculo é de 53,1 kcal mol⁻¹. Foi avaliado a formação dos grupos Fe(III)-OH⁻ através da reação com duas moléculas de água do meio com formação de dois radicais hidroxila. A energia estimada para esta reação é de 85,2 kcal mol⁻¹. Por último, avaliamos a reação de dois grupos

Fe(III)-OH⁻ com duas moléculas de água, e a variação de energia estimada foi de 104,0 kcal mol⁻¹. Os três valores de ΔE são muito maiores do que as energias de ativação das reações do Tipo I e do Tipo II.

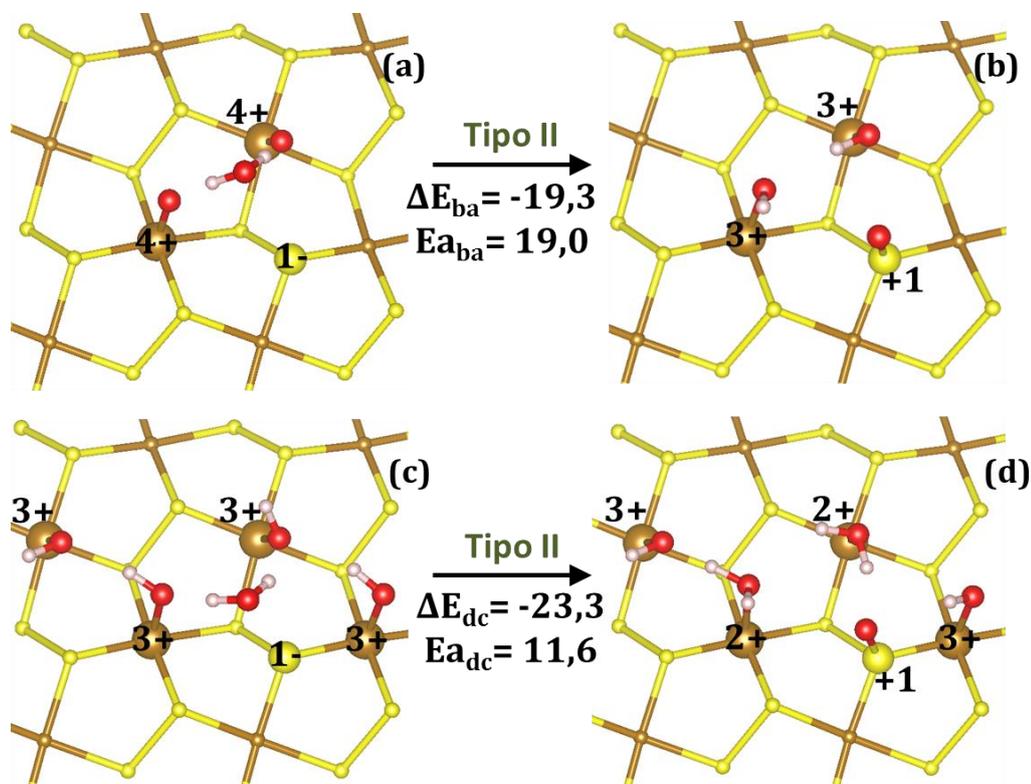


Figura 18- Formação da primeira ligação S-O a partir da adsorção dissociativa da molécula de oxigênio e a partir das reação ente os grupos Fe(III)-OH⁻ na superfície com uma água do meio adsorvida fazendo ligações de hidrogênio na superfície (100) da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Valores em kcal mol⁻¹.

O mecanismo de formação da primeira ligação S-O foi estimado considerando o oxigênio dissociado na superfície da pirita, Figura 18. Essa reação foi previamente simulada na literatura e os nossos resultados estão em bom acordo com o observado.¹⁵⁸ Na adsorção, uma molécula de água estabiliza-se por ligação de hidrogênio simultaneamente com dois grupos Fe(IV)=O²⁻. A distância O---O entre a água e as duas espécies O²⁻ foi encontrada em 2,940 Å. A energia estimada para a formação da ligação de hidrogênio é de -7,7 kcal mol⁻¹. Uma reação do Tipo II foi avaliada para simular a formação da primeira ligação S-O a partir do oxigênio dissociado sobre a superfície. Nessa reação, duas espécies O²⁻ recebem o átomo de hidrogênio da molécula de água, e o oxigênio da molécula de água é transferido para o sítio de enxofre mais próximo formando a ligação S=O e os grupos Fe(III)-OH⁻. A energia de ativação e a variação de energia para esta reação foi estimada em 19,0 e -19,3 kcal mol⁻¹, respectivamente. Esta energia de ativação é ligeiramente maior que a energia de ativação para a formação da

primeira ligação S-O a partir da adsorção em ponte do oxigênio. Nós também, tentamos avaliar a estabilidade do intermediário formado após o que seria a transferência de apenas um hidrogênio para os grupos O^{2-} na superfície, formando a ligação S-OH. Porém, esse intermediário (Figura B2) não apresentou estabilidade e o mínimo na energia potencial encontra-se com a estrutura indicada no item (b) da Figura 18.

A terceira possibilidade para a formação da primeira ligação S-O envolve inicialmente a formação da espécie OH^- sobre a superfície seguida de uma reação do Tipo II com a formação da ligação S=O e dois grupos Fe-OH₂ sobre a superfície da pirita. Essa reação ocorre com a adsorção de uma molécula de água adsorvida próxima ao grupo OH^- . A molécula de água estabiliza-se sobre a superfície da pirita via ligação de hidrogênio. Esta estabilização foi estimada em $-0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. As distâncias O---O e S---OH₂ encontradas para a molécula de água são $2,937 \text{ \AA}$ e $3,092 \text{ \AA}$, respectivamente. O próximo passo é a transferência de dois hidrogênios da molécula de água para dois grupos OH^- próximos. A ligação S=O e o grupo Fe(II)-OH₂ é formado após a transferência. Essa etapa possui variação de energia de $-23,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ e energia de ativação de $11,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esta energia de ativação é a menor encontrada entre os valores para a adsorção em ponte ($18,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) e dissociativa ($19,0 \text{ kcal mol}^{-1}$) da molécula de oxigênio.

Capítulo 5 - Considerações finais

No início do trabalho, grande atenção foi dada para entender a estrutura eletrônica da pirita e de sua superfície (100) de clivagem. Os parâmetros geométricos do *bulk* e do *slab* mostraram-se coerentes com dados de difração de raios x. O valor do *band gap* da superfície foi estimado e está próximo ao que foi sugerido por experimentos. Apesar de simples, o modelo S48, com a menor espessura possível para se montar um *slab*, foi suficiente para desenvolver todo o trabalho apresentado. O que mostra que os fenômenos envolvidos afetam apenas algumas camadas atômicas abaixo da superfície clivada, ou seja, trata-se de um fenômeno local.

Valores obtidos experimentalmente para a hidratação da superfície da pirita, $\Delta_{\text{ads}}E_{\text{água}}$ (ou $\Delta_{\text{hid}}E$), foram utilizados para validar os cálculos teóricos. Os funcionais de XC PBE, PW91 e BLYP da DFT apresentam bons resultados se comparados com o obtido experimentalmente. Cálculos utilizando potenciais empíricos também apresentaram bons resultados para a adsorção de água sobre a superfície da pirita. Um teste para o efeito da profundidade do *slab* em relação à energia de hidratação da superfície foi realizado. E novamente, a espessura do *slab* não influenciou os resultados. Mostrando que o fenômeno de adsorção é local e afeta apenas uma pequena espessura da superfície, e que o *bulk* não deve influenciar na adsorção das espécies sobre a superfície da pirita. Na adsorção de oxigênio todas as formas com que a molécula de oxigênio pode interagir com a superfície (100) da pirita foram estudadas. Com destaque neste trabalho, o oxigênio pode-se adsorver em ponte, horizontalmente e dissociativamente, sendo que a adsorção dissociativa sobre os sítios S(-I) apresentou maior estabilidade se comparada com outros modos de adsorção.

Ao coadsorver as moléculas de oxigênio e água sobre a superfície da pirita, as etapas iniciais do processo de oxidação foram facilmente percebidas. As interações de hidrogênio entre os adsorbatos nas superfícies são importantes e foram bem descritas pela metodologia DFT/PBE/Ondas-Planas utilizada neste trabalho. Como foi discutido detalhadamente a partir dos cálculos, os valores das ligações de hidrogênio encontrados obtiveram a mesma ordem de grandeza quando comparados com outros trabalhos que calcularam a interação de hidrogênio entre duas moléculas de água. Além disso, os parâmetros estruturais sugeriram fortemente que as interações de hidrogênio foram bem descritas.

A partir do mecanismo proposto neste trabalho, é possível prever a formação das espécies observadas experimentalmente (OH^- , OOH^{2-} , O_2^- , O^{2-} , OH_2). Foi possível entender o papel das moléculas de água e oxigênio no processo de oxidação da pirita. Um aspecto

importante que deve ser destacado, é que na natureza não existe superfície da pirita perfeitamente cristalina, além disso, a presença de outros minerais associados ou de bactérias pode influenciar no processo de oxidação da pirita. O objetivo deste trabalho foi contribuir para os estudos feitos da oxidação da superfície (100) pirita clivada em ultra vácuo (ver a introdução deste trabalho). O oxigênio possui um papel fundamental nos processos iniciais da oxidação da pirita, e atua oxidando os sítios de ferro da superfície para formar as espécies O_2^- , O_2^{2-} e O^{2-} , as quais podem reagir com as moléculas de água para formar as ligações S-O sobre a superfície. A reação destes grupos com as moléculas do meio (do bulk) é menos favorável que as reações envolvendo moléculas de água adsorvidas em sítios de ferro vizinhos. Baseado nisso, foi proposto dois tipos diferentes de reações que ocorrem sobre a superfície da pirita: Tipo I envolvendo dois sítios de ferro, e Tipo II envolvendo um sítio de ferro e um sítio de enxofre. Reações envolvendo a formação do radical hidroxila no meio são energeticamente desfavoráveis na superfície.

O superóxido, O_2^- , é sugerido na literatura^{17,64,158} como uma espécie capaz de reagir com as moléculas de água na superfície para formar a espécie OOH^- . Os cálculos aqui apresentados mostram que esta reação possui uma das menores barreiras de ativação, porém a reação não é energeticamente favorável. Esse resultado pode ser utilizado para justificar o porquê desta espécie ser encontrada em pequenas quantidade no início do processo de oxidação da pirita.⁶⁴ Outro fator importante, é que as espécies OOH^- não apresentam reatividade sobre a superfície da pirita, e, por isso, o equilíbrio químico sobre a superfície pode ser deslocado para formar os grupos $Fe(III)-OH^-$, os quais são as espécies mais estáveis sobre a superfície.

A interação entre a molécula de água e a superfície da pirita foi descrita no Capítulo 3 deste trabalho. Uma das dificuldades para entender a oxidação da pirita ao nível molecular está na forma com que a molécula de oxigênio está adsorvida sobre a superfície. A molécula de oxigênio adsorve de três modos diferentes sobre os sítios de $Fe(II)$: em ponte, horizontalmente e dissociativamente. Esses três modos de adsorção foram descritos na literatura e estão em bom acordo com o observado neste trabalho.^{142,158,165,166} Foi mostrado também que a molécula de oxigênio pode adsorver dissociativamente sobre dois sítios de S(-I) na superfície para formar duas ligações S-O com os sítios de enxofre na superfície. Este resultado está em bom acordo com o observado por Kendelewicz *et al.*,⁶⁸ que discutiu a formação da ligação S-O sobre a superfície da pirita quando esta foi exposta à apenas ao gás oxigênio. Os autores observaram a formação da ligação S-O em contraste com o que foi discutido previamente por Guevremont e colaboradores,¹⁶⁰ indicando que não ocorre a formação de ligações S-O sobre a superfície

devido ao pequeno tempo de exposição observado em outros experimentos. Nosso resultado mostrou que a formação da primeira ligação S-O pode ser formada sobre a superfície da pirita na presença apenas da molécula de oxigênio, porém a energia de ativação para que isso ocorra ($23,8 \text{ kcal mol}^{-1}$) é maior que a energia de ativação para a formação das ligações S-O a partir das moléculas de água no meio ($11,6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Porém, as ligações S-O são energeticamente favoráveis, o que sugere que a formação das ligações S=O a partir das moléculas de oxigênio podem ocorrer sobre a superfície. Um intermediário contendo o grupo ferrila, Fe(IV)=O^{2-} , foi proposto em nosso mecanismo, porém a interpretação dos nossos cálculos junto com resultados experimentais mostraram que este grupo reage facilmente na presença de água para formar os grupos Fe(III)-OH^- na superfície, e que este último grupo será formado durante as etapas iniciais do processo de oxidação da pirita.

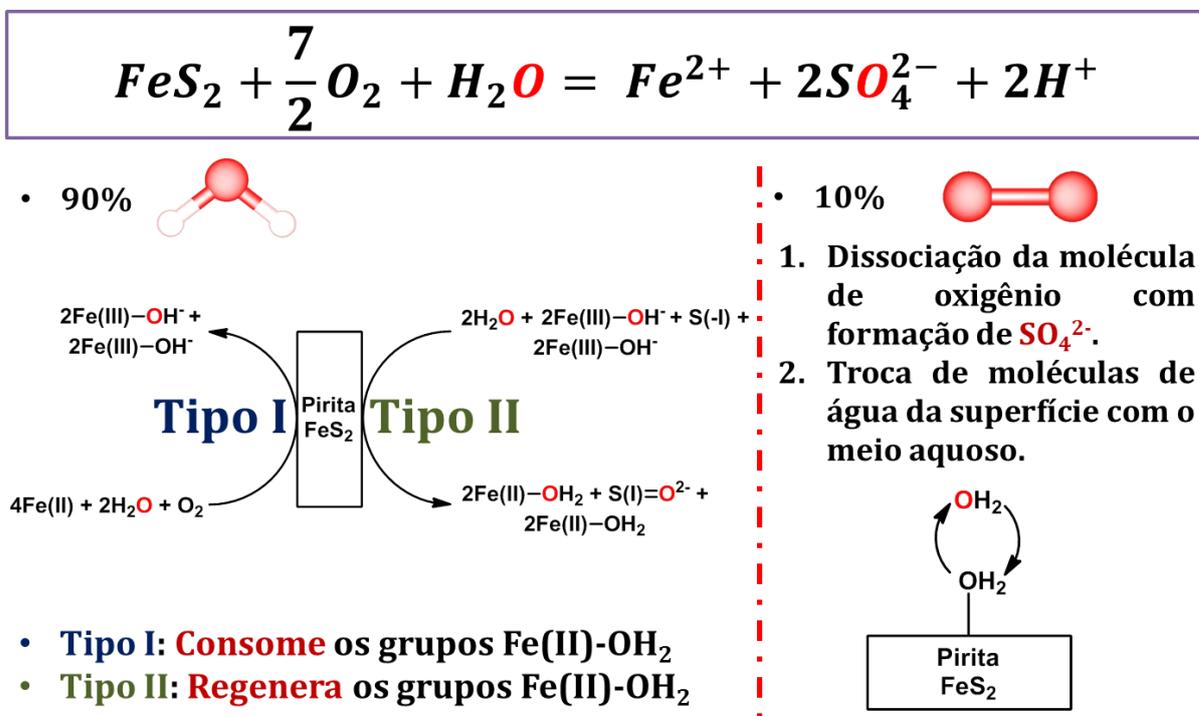


Figura 19- Origem dos átomos de oxigênio das moléculas de sulfato formadas no meio.

Os resultados obtidos estão em bom acordo com o observado pelas análises de Usher e colaboradores.^{45,50} Os autores encontraram que a água é fonte primária dos átomos de oxigênio inseridos nas moléculas de sulfato formadas no final do processo de oxidação da pirita. Olhando a Eq. (1.1), observa-se que apenas uma molécula de água (contendo um átomo de oxigênio) gera duas moléculas de sulfato (contendo um total de 8 átomos de oxigênio totais). O nosso mecanismo pode explicar essa observação, ver Figura 19. As reações do Tipo I consomem as moléculas de água para formar os grupos Fe(III)-OH^- . Por outro lado, as reações do Tipo II ocorrem regenerando as moléculas de água na superfície. Para que isso ocorra, os grupos

Fe(III)-OH⁻ reagem formando os grupos Fe(II)-OH₂ na superfície e, portanto, regenerando as moléculas de água na superfície. Outro aspecto importante, também evidenciado na Eq. (1) e na Figura 20, é que no final do processo oxidativo os ferros na superfície são liberados no meio na forma de íons Fe(II). Foi mostrado neste trabalho que a adsorção da molécula de oxigênio e as reações do Tipo I oxidam os sítios de ferro na superfície para Fe(III). As reações do Tipo II, por sua vez, reagem com um grupo ligado a um sítio de Fe(III), e após a reação ocorrer este mesmo sítio é reduzido para Fe(II). O que sugere fortemente que para formar sulfatos no meio os sítios de ferro na superfície devem voltar ao estado de oxidação inicial, +2 (ver Figura 20).

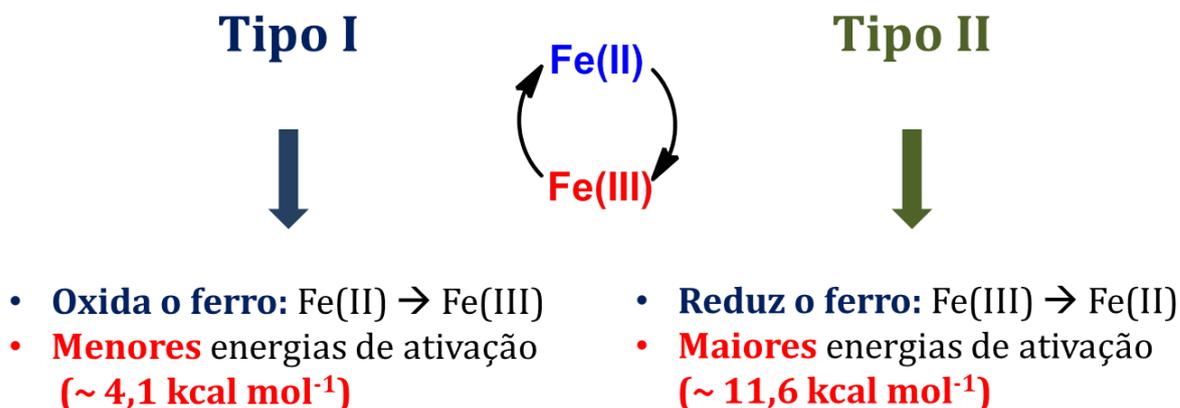
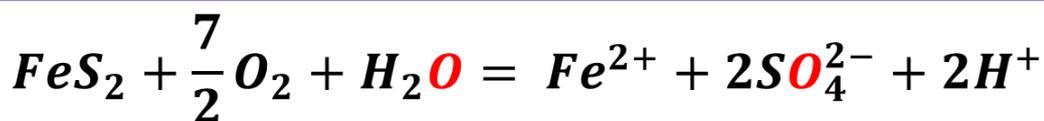


Figura 20- Esquema mostrando a diferença entre as reações do Tipo I e as reações do Tipo II.

Outro aspecto importante a ser discutido é que as moléculas de água formadas após as reações do Tipo II possuem átomos de oxigênio vindos das moléculas de oxigênio. E, à medida que a reação de formação de sulfatos na superfície ocorre, a quantidade dessas moléculas de água contendo os átomos centrais vindo das moléculas de oxigênio irá aumentar. Como sobre a superfície as moléculas de águas estão constantemente sendo trocadas com as moléculas do meio, ver Figura 19, a água contendo átomos de oxigênio vindos das moléculas de oxigênio pode ir para o meio e reagir com os grupo Fe(III)-OH⁻ para formar as ligações S-O. Isso pode ser usado para justificar a presença de uma pequena quantidade de moléculas de sulfato formadas que possuem os átomos de oxigênio vindo das moléculas de oxigênio. Outra justificativa é a formação das ligações S-O diretamente das moléculas de oxigênio, porém como foi visto no capítulo 3 deste trabalho, esta última reação possui energia de ativação muito mais

alta que as reações do Tipo II. Para concluir, os mecanismos químicos propostos neste trabalho explicam de forma clara as observações experimentais.

Capítulo 6 – Perspectivas

A pirita é certamente um dos minerais mais bem estudados. Um esforço de teóricos e experimentais tem permitido avançar para a compreensão do mecanismo de oxidação da pirita pelo oxigênio na presença de água. Neste trabalho, avanços importantes na elucidação deste processo foram realizados.

Indo um pouco além do escopo deste trabalho, uma nova abordagem pode ser feita considerando a superfície da pirita não estequiométrica, contendo defeitos. Stirling colaboradores,¹⁴¹ através de cálculos teóricos, indicaram que a interação molecular da água com a superfície não estequiométrica da pirita é mais forte que a interação com a superfície ideal. Nair *et al.*¹⁷¹ investigaram ambos os mecanismos molecular e dissociativo para a adsorção de molécula de água na superfície. Nos modelos químicos utilizados pelos autores,¹⁷¹ uma vacância de enxofre foi feita sobre a superfície. Uma molécula de água foi colocada em torno da vacância para avaliar o valor da energia de adsorção e comparar com o valor da adsorção sobre a superfície estequiométrica da pirita. A Figura 21 mostra as configurações mais importantes estudadas pelos autores.¹⁷¹ A água molecularmente adsorvida (itens “a” e “b” da Figura 21) inclui a adsorção nos sítios de ferro tetracoordenados próximos a vacância de dois modos. No primeiro modo, o átomo de hidrogênio da água é colocado próximo a um enxofre tetracoordenado na superfície da pirita; no segundo modo o hidrogênio é colocado próximo ao enxofre tricoordenado. Essas duas configurações resultam nas energias de adsorção de -17 e -14 kcal mol⁻¹, respectivamente. Simulações de mecânica molecular *ab initio* mostraram que, iniciando as otimizações com a estrutura mostrada no item “c” da Figura 21, o valor da energia de adsorção é de -14 kcal mol⁻¹ à temperatura de 300 K e que ocorre uma transferência dinâmica do próton entre o oxigênio da água e o enxofre vizinho na superfície com energia de ativação próximo ao valor de $K_B T$. A dissociação via mecanismo dissociativo resulta em um valor de adsorção de cerca de -4 kcal mol⁻¹. Esses dados sugerem que enquanto que a adsorção dissociativa na superfície ideal é energeticamente desfavorável, na pirita com defeito o mecanismo dissociativo é energeticamente favorável.

De modo geral, esse trabalho mostra que a adsorção das moléculas de água sobre a superfície não estequiométrica da pirita obtém-se resultados diferentes se comparado com os resultados obtidos para as adsorções na superfície sem defeitos. Além do mais, os resultados mostram que compreender a reatividade da superfície da pirita na presença de defeitos é de suma importância. Uma das grandes dificuldades nos experimentos é conseguir clivar à vácuo

ou sintetizar uma superfície sem nenhum defeito. E mesmo utilizando equipamentos sofisticados, porções não estequiométricas podem ser identificadas nas análises espectroscópicas.

Como uma perspectiva de trabalho, os conhecimentos adquiridos neste trabalho podem ser utilizados para estudar a superfície não estequiométrica da pirita, e comparar os resultados obtidos. Novamente, um cálculo teórico pode auxiliar nessa análise. Fazer a oxidação da pirita com ou sem vacâncias de átomos de enxofre, pode mostrar como os defeitos afetam a rota de oxidação da pirita. Outro fato importante é que alguns autores sugerem que a oxidação da pirita ocorre a partir das porções não estequiométricas do mineral.¹² Um cálculo teórico pode responder, dentro dos limites da metodologia aplicada, esta pergunta.

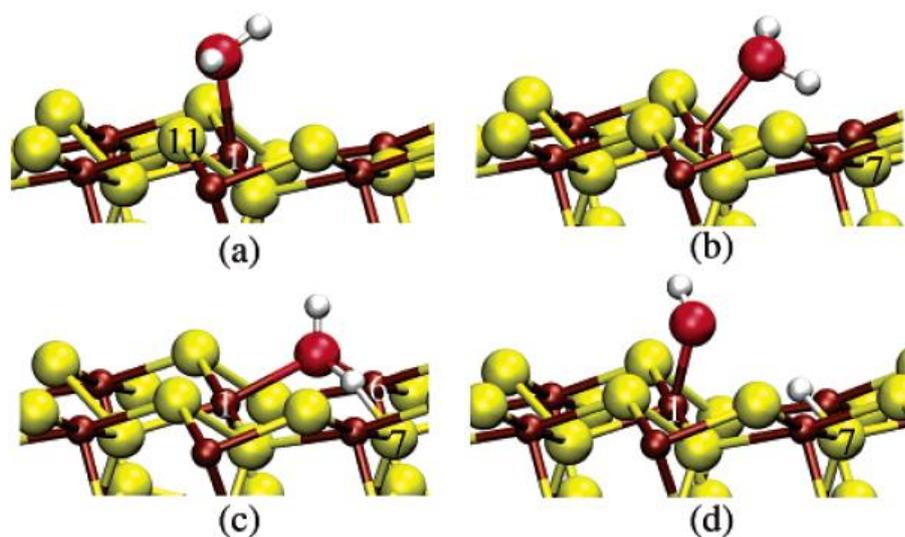


Figura 21- Modos de adsorção molecular (em (a) e (b)) e dissociativa ((c) e (d)) para apenas uma molécula de água próximo a uma vacância de enxofre na superfície da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre e ferro na superfície. Figura reproduzida da literatura.¹⁷¹

A pirita é o mineral mais importante envolvido na DAM, é abundante na natureza, e a partir dela é possível definir os processos químicos que podem ocorrer sobre a superfície de outros sulfetos minerais. Além do mais, a pirita apresenta uma clivagem preferencial ao longo dos planos cristalinos {100}, o que facilita muito as análises da pirita clivada à vácuo, pois é possível estudar a superfície de clivagem mais estável separadamente. O conhecimento adquirido com a pirita pode ser utilizado para entender as etapas de oxidação de outros minerais. Além da pirita, é importante lembrar que outros sulfetos minerais estão envolvidos no processo de drenagem ácida de mina (DAM) tais como a arsenopirita. Além disso, o processo de DAM é semelhante ao processo industrial de lixiviação de metais nobres de sulfetos minerais como ouro e cobre. Por isso, a compreensão do mecanismo de oxidação dos sulfetos minerais é de

grande importância e tem implicações tanto para o desenvolvimento de processos para a mitigação de problemas ambientais quanto na busca de maior eficiência ambiental na indústria mineral.

Bibliografia

1. Vaughan, D. J. Sulfide Mineralogy and Geochemistry. *Miner. Soc. Am.* (2006).
2. Ennaoui, A. & Tribustsch, H. Iron sulphide solar cells. *Sol. Cells* **13**, 197–200 (1984).
3. Bükér, K., Alonso-Vante, N. & Tribustsch, H. Photovoltaic output limitation of n-FeS₂ (pyrite) Schottky barriers: A temperature-dependent characterization. *J. Appl. Phys* **72**, 5721–5728 (1992).
4. Li, Y., Cheng, X. & Zhang, Y. On the delithiation mechanism of Li₂FeSiO₄-ySy compounds: A first-principles investigation. *Electrochim. Acta* **112**, 670–677 (2013).
5. Cody, G. D. *et al.* Assaying the catalytic potential of transition metal sulfides for abiotic carbon fixation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2185–2196 (2004).
6. Blöchl, E., Keller, M., Wachtershäuser, G. & Stetter, K. O. Reactions depending on iron sulfide and linking geochemistry with biochemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **89**, 8117–8120 (1992).
7. Huber, C. & Wachtershäuser, G. Activated Acetic Acid by Carbon Fixation on (Fe,Ni)S under Primordial Conditions. *Science* **276**, 245–247 (1997).
8. Akcil, A. & Koldas, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J. Clean. Prod.* **14**, 1139–1145 (2006).
9. De Lima, G. F., Avelino de Abreu, H. & Anderson Duarte, H. in *Chem. Model. Vol. 10* **10**, 153–182 (The Royal Society of Chemistry, 2014).
10. Peppas, A., Komnitsas, K. & Halikia, I. Use of Organic Covers for acide mine drainage control. *Miner. Eng.* **13**, 563–574 (2000).
11. Azapagic, A. Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *J. Clean. Prod.* **12**, 639–662 (2004).
12. Murphy, R. & Strongin, D. Surface reactivity of pyrite and related sulfides. *Surf. Sci. Rep.* **64**, 1–45 (2009).
13. Basolo, F. & Pearson, R. G. in *Oxidation-reduction React.* 454 – 525 (John Wiley, 1967).
14. Moses, C. & Herman, J. S. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochim. Cosmochimica Acta* **55**, 471–482 (1991).
15. Moses, C., Nordstrom, D. K., Herman, J. S. & Mills, A. L. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochimica Acta* **51**, 1561–1571 (1987).
16. Eggleston, C. M. & Jr, M. F. H. Scanning tunneling microscopy of sulfide surfaces. *Geochim. Cosmochimica Acta* **54**, 1511–1517 (1990).

17. Eggleston, C. M., Ehrhardt, J. & Stumm, W. Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics : An XPS-UPS , STM and modeling study. *Am. Mineral.* **81**, 1036–1056 (1996).
18. Chernyshova, I. V. An in situ FTIR study of galena and pyrite oxidation in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.* **558**, 83–98 (2003).
19. Chernysho, I. V. An in situ FTIR study of galena and pyrite oxidation in aqueous solution. **558**, 83–98 (2003).
20. Williamson, M. a. & Rimstidt, J. D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5443–5454 (1994).
21. Holmes, P. R. & Crundwell, F. K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 263–274 (2000).
22. Long, H. & Dixon, D. G. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: A kinetic study. *Hydrometallurgy* **73**, 335–349 (2004).
23. McKibben, M. a & Barnes, H. L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1509–1520 (1986).
24. Nicholson, R. V., Gillham, R. W. & Reardon, E. J. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1077–1085 (1988).
25. Wiersma, C. L. & Rimstidt, J. D. Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 85–92 (1984).
26. Hu, H., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P. & Wang, G. Effect of grinding atmosphere on the leaching of mechanically activated pyrite and sphalerite. *Hydrometallurgy* **72**, 79–86 (2004).
27. Nicol, M. J. & Lázaro, I. The role of EH measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals. *Hydrometallurgy* **63**, 15–22 (2002).
28. King, W. E. & Lewis, J. A. Simultaneous effects of oxygen and ferric iron on pyrite oxidation in an aqueous slurry. *Ind. Eng Chem. Process Des. Dev* **19**, 719–722 (1980).
29. Garrels, R. M. & Thompson, M. E. Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. *Am. J. Sci.* **258-A**, 57–67 (1960).
30. Singer, P. C. & Stumm, W. Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science* **167**, 1121–1123 (1970).
31. Balci, N., Shanks, W. C., Mayer, B. & Mandernack, K. W. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3796–3811 (2007).

32. Bierens de Haan, S. A review of the rate of pyrite oxidation in aqueous systems at low temperature. *Earth-Science Rev.* **31**, 1–10 (1991).
33. C., A. & B., G. Comparative study of electrochemical and thermal oxidation of pyrite. *J. Solid State Electrochem.* **6**, 111–118 (2002).
34. Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S. T., Dias, a. & Osseo-Asare, K. Pyrite oxidation in alkaline solutions: Nature of the product layer. *Int. J. Miner. Process.* **72**, 373–386 (2003).
35. Druschel, G. & Borda, M. Comment on ‘Pyrite dissolution in acidic media’ by M. Descostes, P. Vitorge, and C. Beaucaire. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5246–5250 (2006).
36. England, K. E. R. Surface Oxidation Studies of Chalcopyrite and Pyrite by Glancing-Angle X-ray Absorption Spectroscopy (REFLEXAFS). *Mineral. Mag.* **63**, 559–566 (1999).
37. Giannetti, B. F., Bonilla, S. H., Zinola, C. F. & Rabóczkay, T. Study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses. *Hydrometallurgy* **60**, 41–53 (2001).
38. Giannetti, B. F., Almeida, C. M. V. B. & Bonilla, S. H. Electrochemical kinetic study of surface layer growth on natural pyrite in acid medium. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **272**, 130–138 (2006).
39. Hamilton, I. C. & Woods, R. An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **118**, 327–343 (1981).
40. Kelsall, G. H., Yin, Q., Vaughan, D. J., England, K. E. R. & Brandon, N. P. Electrochemical oxidation of pyrite (FeS₂) in aqueous electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* **471**, 116–125 (1999).
41. Mycroft, J. R., Bancroft, G. M., McIntyre, N. S., Lorimer, J. W. & Hill, I. R. Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **292**, 139–152 (1990).
42. Orda, M. I. J. B., Trongin, D. A. R. S. & Choonen, M. A. a S. A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by ferric iron. *Am. Mineral.* **88**, 1318–1323 (2003).
43. Reedy, B. J., Beattie, J. K. & Lawson, R. T. A vibrational spectroscopic ¹⁸O tracer study of pyrite oxidation. *Geochim. Chosmochimica Acta* **55**, 1609–1614 (2006).
44. Todd, E. C. T., Sherman, D. M. S. & Purton, J. A. P. Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH=2 to 10) conditions : Electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Chosmochimica Acta* **67**, 881–893 (2003).

45. Usher, C. R., Cleveland, C. a, Strongin, D. R. & Schoonen, M. a. Origin of oxygen in sulfate during pyrite oxidation with water and dissolved oxygen: an in situ horizontal attenuated total reflectance infrared spectroscopy isotope study. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5604–6 (2004).
46. Taylor, B. E., Wheeler, M. C., Nordstrom, D. K., Survey, U. S. G. & Park, M. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage : Experimental oxidation of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Ata* **48**, 2669–2678 (1984).
47. Bailey, L. K. & Peters, E. Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism. *Can. Metall. Q.* **15**, 333–344 (1976).
48. Reedy, B. J., Beattie, J. K. & Lowson, R. T. Determination of sulphate isotopomers by vibrational spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **46**, 1513–1519 (1990).
49. Luther, G. W. Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 3193–3199 (1987).
50. Usher, C. R. *et al.* Mechanistic aspects of pyrite oxidation in an oxidizing gaseous environment: an in situ HATR-IR isotope study. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 7576–84 (2005).
51. Peak, D., Ford, R. & Sparks, D. An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 289–299 (1999).
52. Eyert, V., Hock, K.-H., Fiechter, S. & Tributsch, H. Electronic structure of FeS₂ : The crucial role of electron-lattice interaction. *Phys. Rev. B* **57**, 6350–6359 (1998).
53. Opahle, I., Koepernik, K. & Eschrig, H. Full-potential band-structure calculation of iron pyrite. *Phys. Rev. B* **60**, 14035–14041 (1999).
54. Gudelli, V. K., Kanchana, V., Appalakondaiah, S., Vaitheeswaran, G. & Valsakumar, M. C. Phase Stability and Thermoelectric Properties of the Mineral FeS₂ : An Ab Initio Study. *J. Phys. Chem. C* (2013).
55. Zeng, Y. & Holzwarth, N. A. W. Density-functional calculation of the electronic structure and equilibrium geometry of iron pyrite (FeS₂). *Phys. Rev. B* **50**, 8214–8220 (1994).
56. Bither, B. Y. T. A., Bouchard, R. J., Cloud, W. H. & Dokohue, P. C. Transition Metal Pyrite Dichalcogenides . High-pressure Synthesis and Correlation of Properties. *Inorg. Chem.* **59**, 2208–2220 (1968).
57. Schmøkel, M. S. *et al.* Atomic properties and chemical bonding in the pyrite and marcasite polymorphs of FeS₂: a combined experimental and theoretical electron density study. *Chem. Sci.* **5**, 1408 (2014).

58. Pettenkofer, C., Jaegermann, W. & Bronold, M. Site Specific Surface Interaction of Electron Donors and Acceptors on FeS₂(100) Cleavage Planes. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **95**, 560–565 (1991).
59. Nesbitt, H. W. & Muir, I. J. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineral. Petrol.* **62**, 123–144 (1998).
60. Guevremont, J. M., Strongin, D. R. & Schoonen, M. A. A. Effects of surface imperfections on the binding of CH₃OH and H₂O on FeS₂(100): using adsorbed Xe as a probe of mineral surface structure. *Surf. Sci.* **391**, 109–124 (1997).
61. Guevremont, J. M., Strongin, D. R. & Schoonen, M. A. A. Photoemission of Adsorbed Xenon, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Temperature-Programmed Desorption Studies of H₂O on FeS₂(100). *U Langmuir ACS J. surfaces colloids* **14**, 1361–1366 (1998).
62. Guevremont, J. M., Bebie, J., Elsetinow, A. R., Strongin, D. R. & Schoonen, M. A. A. Reactivity of the (100) Plane of Pyrite in Oxidizing Gaseous and Aqueous Environments: Effects of Surface Imperfections. *Environ. Sci. Technol* **32**, 3743–3748 (1998).
63. Knipe, S. W., Mycroft, J. R., Pratt, A. R., Nesbitt, H. W. & Bancroft, G. M. X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1079–1090 (1995).
64. Nesbitt, H. W. & Muir, I. J. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochim. Cosmochim. Acta* **94**, 4667–4679 (1994).
65. Rosso, K. E., Becker, U. & Hochella, M. F. The interaction of pyrite {100} surfaces with O₂ and H₂O: Fundamental oxidation mechanisms. *Am. Mineral.* **84**, 1549–1561 (1999).
66. Raikar, G. N. & Thurgate, S. M. An Auger and EELS study of oxygen adsorption on FeS₂. *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 1931–1939 (1991).
67. Pettenkofer, C., Jaegermann, W. & Bronold, M. Site Specific Surface Interaction of Electron Donors and Acceptors on FeS₂(100) Cleavage Planes. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **95**, 560–565 (1991).
68. Kendelewicz, T., Doyle, C. S., Bostick, B. C. & Brown, G. E. Initial oxidation of fractured surfaces of FeS₂(100) by molecular oxygen, water vapor, and air. *Surf. Sci.* **558**, 80–88 (2004).
69. Raikar, G. N. & Thurgate, S. M. An Auger and EELS study of oxygen adsorption on FeS₂. *J. Phys. Condens. Matter* **1931**, 1931–1939 (1931).
70. Buckley, A. N. & Woods, R. The Surface Oxidation of Pyrite. *Appl. Surf. Sci.* **27**, 437–452 (1987).

71. Brion, D. Etude Par Spectroscopie de Photoelectrons de la degradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS A L'air et dans L'eau. *Appl. Surf. Sci.* **5**, 133–152 (1980).
72. Descostes, M., Mercier, F., Beaucaire, C., Zuddas, P. & Trocellier, P. Nature and distribution of chemical species on oxidized pyrite surface: Complementarity of XPS and nuclear microprobe analysis. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **181**, 603–609 (2001).
73. Karthe, S., Szargan, R. & Suoninen, E. Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study. *Appl. Surf. Sci.* **72**, 157–170 (1993).
74. Pratesi, G. & Cipriani, C. Selective depth analyses of the alteration products of bornite , chalcopyrite and pyrite performed by XPS , AES , RBS. *Eur. J. Miner.* **12**, 397–409 (1983).
75. Nesbitt, H. W. N., Bancroft, G. M. B., Pratt, A. R. P. & Scaini, M. J. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *Am. Mineral.* **83**, 1067–1076 (1998).
76. Uhlig, I., Szargan, R., Nesbitt, H. . & Laajalehto, K. Surface states and reactivity of pyrite and marcasite. *Appl. Surf. Sci.* **179**, 222–229 (2001).
77. Descostes, M., Mercier, F., Thromat, N., Beaucaire, C. & Gautier-Soyer, M. Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized py. *Appl. Surf. Sci.* **165**, 288–302 (2000).
78. Laajalehto, K., Kartio, I. & Suoninen, E. XPS and SR-XPS techniques applied to sulphide mineral surfaces. *Int. J. Miner. Process.* **51**, 163–170 (1997).
79. Schaufuss, A. G. *et al.* Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **96**, 69–82 (1998).
80. Fan, F. & Bard, A. J. Scanning Tunneling Microscopy and Tunneling Spectroscopy of n-Type Iron Pyrite (n-FeS₂) Single Crystals. *J. Phys. Chem.* **95**, 1969–1976 (1991).
81. Dunn, J. G., Gong, W. & Shi, D. A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. The influences of experimental variables. *Thermochim. Acta* **215**, 247–254 (1993).
82. Dunn, J. G., Gong, W. & Shi, D. A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. *Thermochim. Acta* **208**, 293–303 (1992).
83. Evangelou, V. P. & Huang, X. Infrared spectroscopic evidence of an iron(II)-carbonate complex on the surface of pyrite. *Spectrochim. Acta. Vol.* 1333–1340 (1994).
84. Bala, P., Bastl, Z., Brabec, L. & Godoc, E. Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides. *Appl. Surf. Sci.* **200**, 36–47 (2002).

85. Cramer, C. J. & Truhlar, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10757–816 (2009).
86. Duarte, H. A. Índices de Reatividade química a partir da Teoria do Funcional de Densidade: Formalismos e Perspectivas. *Quim. Nov.* **24**, 501–508 (2001).
87. Morgon, N. H. Computação em química teórica: informações e técnicas. *Quim. Nov.* **24**, 676–682 (2001).
88. Castro, M. A. & Canudo, S. in *Métodos em Química Inorgânica Teórica* (Morgon, N. H. & Coutinho, K.) 113–144 (livraria da Física, 2007).
89. Ornellas, F. R. in *Métodos em Química Inorgânica Teórica* (Morgon, N. H. & Coutinho, K.) 145–170 (livraria da Física, 2007).
90. Kohn, W., Becke, A. D. & Parr, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.* 12974–12980 (1996).
91. Parr, R. G. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. (1989).
92. Koch, W. & Holthausen, M. C. A. *Chemist's Guide to Density Functional Theory*. (2001).
93. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, 864–871 (1964).
94. Kohn, W. & Shan, L. J. No. *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
95. Levy, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062–6065 (1979).
96. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient Approximation. *Made Simple Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
97. Stephens, P. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623–11627 (1994).
98. Ashcroft, N. W. & D, M. *Solid State Physics*. (Harcourt College Publishers, 1976).
99. Kittel, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. (LTC, 2006).
100. Payne, M. C., Teter, M. P. & Allan, D. C. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod.* **64**, 1045–1097 (1992).
101. Chadi, D. J. & Cohen, M. L. Special Points in the Brillouin Zone. **8**, (1973).

102. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special Points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
103. Szabo, A. & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. (Dover Publications, INC, Mineola, 1996).
104. Phillips, J. C. & Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Function in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* **1169**, 287–294 (1959).
105. Hay, P. J. & Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
106. Hay, P. J. & Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
107. Wadt, W. R. & Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
108. Bachelet, G. B., Hamann, D. R. & Schlütler, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B* **26**, (1982).
109. Hamann, D. R., Schlüter, M. & Chiang, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 20–23 (1979).
110. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, (1991).
111. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892–7895 (1990).
112. Qian, G.-R. *et al.* Variable cell nudged elastic band method for studying solid–solid structural phase transitions. *Comput. Phys. Commun.* **184**, 2111–2118 (2013).
113. Henkelman, G., Uberuaga, B. P. & Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
114. Sheppard, D., Terrell, R. & Henkelman, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **128**, 134106 (2008).
115. Trygubenko, S. A. & Wales, D. J. A doubly nudged elastic band method for finding transition states. *J. Chem. Phys.* **120**, 2082–94 (2004).
116. Henkelman, G. & Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000).

117. Mills, G. & Jónsson, H. Quantum and Thermal Effects in H₂ Dissociative Adsorption: Evaluation of Free Energy Barriers in Multidimensional Quantum Systems. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1124–1128 (1994).
118. Mills, G., Jónsson, H. & Schenter, G. K. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surf. Sci.* **50**, (1995).
119. Klimeš, J., Bowler, D. R. & Michaelides, A. A critical assessment of theoretical methods for finding reaction pathways and transition states of surface processes. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 074203 (2010).
120. Dewar, M. J. S., Healy, E. F. & Stewart, J. J. P. Location of transition states in reaction mechanisms. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **80**, 227 (1984).
121. Henkelman, G. & Jónsson, H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *J. Chem. Phys.* **111**, 7010 (1999).
122. Peters, B., Heyden, A., Bell, A. T. & Chakraborty, A. A growing string method for determining transition states: comparison to the nudged elastic band and string methods. *J. Chem. Phys.* **120**, 7877–86 (2004).
123. Heyden, A., Bell, A. T. & Keil, F. J. Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: comparison of improved dimer method and partitioned rational function optimization method. *J. Chem. Phys.* **123**, 224101 (2005).
124. Tateyama, Y., Ogitsu, T., Kusakabe, K. & Tsuneyuki, S. Constant-pressure first-principles studies on the transition states of the graphite-diamond transformation. *Phys. Rev. B* **54**, 14994–15001 (1996).
125. Barkema, G. & Mousseau, N. Event-Based Relaxation of Continuous Disordered Systems. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4358–4361 (1996).
126. Ji, Z. & Li, J.-Q. Density functional study of CO oxidation on Pt and PtMo. *Chem. Phys. Lett.* **424**, 111–114 (2006).
127. Windl, W., Stumpf, R., Liu, X. & Masquelier, M. P. Ab initio modeling study of boron diffusion in silicon. *Comput. Mater. Sci.* **21**, 496–504 (2001).
128. Uberuaga, B., Leskovar, M., Smith, A. P., Jónsson, H. & Olmstead, M. Diffusion of Ge below the Si(100) Surface: Theory and Experiment. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2441–2444 (2000).
129. Hu, S., Bopp, P. A., Lars, O., Broqvist, P. & Hermansson, K. Formic Acid on TiO_{2-x}(110): Dissociation, Motion, and Vacancy Healing. *J. Phys. Chem. C* **2**, 14876–14887 (2014).
130. Song, J., Corrales, R. L., Kresse, G. & Jónsson, H. Migration of O vacancies in α -quartz: The effect of excitons and electron holes. *Phys. Rev. B* **64**, 134102 (2001).

131. Liu, L. *et al.* O₂ Adsorption and Dissociation on A Hydrogenated Anatase (101) Surface. *J. Phys. Chem. C* **118**, 3471–3482 (2014).
132. Stumpf, R., Liu, C.-L. & Tracy, C. Retardation of O diffusion through polycrystalline Pt by Be doping. *Phys. Rev. B* **59**, 16047–16052 (1999).
133. Wu, S. *et al.* Theoretical Investigation of the Mechanism of the Water-Gas Shift Reaction on Cobalt@Gold Core-Shell Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **118**, 298–309 (2014).
134. Villarba, M. & Jónsson, H. Atomic exchange process in sputter deposition of Pt on Pt(111). *Surf. Sci.* **324**, 35–46 (1995).
135. Villarba, M. & Jhsson, H. Diffusion mechanisms relevant to metal crystal growth: Pt/Pt(111). *Surf. Sci.* **6028**, (1994).
136. Sørensen, M., Jacobsen, K. & Jónsson, H. Thermal Diffusion Processes in Metal-Tip-Surface Interactions: Contact Formation and Adatom Mobility. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5067–5070 (1996).
137. Rasmussen, T. *et al.* Atomistic Determination of Cross-Slip Pathway and Energetics. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3676–3679 (1997).
138. Jónsson, H., Mills, G. & Jacobsen, K. W. in *Class. Quantum Dyn. Condens. Phys. Simulations* (Berne, B. J., Ciccorri, G. & Coker, D. F.) 385 (Word Scientific, 1998).
139. Giannozzi, P. *et al.* Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. physics. Condens. matter* **21**, 395502 (2009).
140. Stirling, A., Bernasconi, M. & Parrinello, M. Ab initio simulation of H₂S adsorption on the (100) surface of pyrite. *J. Chem. Phys.* **119**, 4934 (2003).
141. Stirling, A., Bernasconi, M. & Parrinello, M. Defective pyrite (100) surface: An ab initio study. *Phys. Rev. B* **75**, 165406 (2007).
142. Stirling, A., Bernasconi, M. & Parrinello, M. Ab initio simulation of water interaction with the (100) surface of pyrite. *J. Chem. Phys.* **118**, 8917–8926 (2003).
143. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
144. Perdew, J., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
145. Monkhost, H. J. & Pack, J. D. Spetial Points for Brillouin-Zone Interpretations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
146. Perdew, J. *et al.* Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).

147. Perdew, J. P. & Wang, Y. Accuracy and simple representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. A* **45**, 13244–13249 (1992).
148. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
149. Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048–5079 (1981).
150. Sprik, M., Hutter, J. & Parrinello, M. Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals. *J. Chem. Phys.* **105**, 1142 (1996).
151. Brostiger, G. & Kjekshus, A. Redetermined Crystal Structure of FeS₂ (Pyrite). *Acta Chem. Scand.* **23**, 2186–2188 (1969).
152. Hung, A., Muscat, J., Yarovsky, I. & Russo, S. P. Density-functional theory studies of pyrite FeS₂ (100) and (110) surfaces. *Surf. Sci.* **513**, 511–524 (2002).
153. De Leeuw, N. H., Parker, S. C., Sithole, H. M. & Ngoepe, P. E. Modeling the Surface Structure and Reactivity of Pyrite: Introducing a Potential Model for FeS₂. *J. Phys. Chem. B* **104**, 7969–7976 (2000).
154. Rosso, K. M., Becker, U. & Hochella, M. F. Atomically resolved electronic structure of pyrite {100} surfaces: An experimental and theoretical investigation with implications for reactivity. *Am. Mineral.* **84**, 1535–1548 (1999).
155. Vaughan, D. J., Becker, U. & Wright, K. Sulphide mineral surfaces: theory and experiment. *Int. J. Miner. Process.* **51**, 1–14 (1997).
156. Schmidt, O., Fazan, T., Morais, J. & Fecher, G. Microanalysis of the surfaces of natural iron-based minerals by means of synchrotron radiation based experimental techniques. *Surf. Sci.* **482-485**, 568–573 (2001).
157. Rosso, K. E., Becker, U. & Hochella, M. F. Surface defects and self-diffusion on pyrite {100}: An ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy and theoretical modeling study. *Am. Mineral.* **85**, 1428–1436 (2000).
158. Sit, P. H.-L., Cohen, M. H. & Selloni, A. Interaction of Oxygen and Water with the (100) Surface of Pyrite: Mechanism of Sulfur Oxidation. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2409–2414 (2012).
159. Guevremont, J. M., Strongin, D. R. & Schoonen, M. A. A. Thermal chemistry of H₂S and H₂O on the (100) plane of pyrite: Unique reactivity of defect sites. *Am. Mineral.* **83**, 1246–1255 (1998).
160. Guevremont, J. M., Strongin, D. R. & Schoonen, M. A. A. Photoemission of Adsorbed Xenon, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Temperature-Programmed Desorption Studies of H₂O on FeS₂ (100). *Langmuir ACS J. surfaces colloids* **14**, 1361–1366 (1998).

161. Lindan, P. J. D. & Harrison, N. M. Mixed Dissociative and Molecular Adsorption of Water on the Rutile (110) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 762–765 (1998).
162. Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F. P. & Grätzel, M. Structure and Energetics of Water Adsorbed at TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2954–2957 (1998).
163. Hass, K. C., Schneider, W. F., Curioni, A. & Andreoni, W. The Chemistry of Water on Alumina Surfaces : Reaction Dynamics from First Principles. **282**, 2–5 (1998).
164. De Lima, G. F., de Oliveira, C., de Abreu, H. A. & Duarte, H. A. Water Adsorption on the Reconstructed (001) Chalcopyrite Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **115**, 10709–10717 (2011).
165. Rodriguez, J. a & Abreu, I. a. Chemical activity of iron in [2Fe-2S]-protein centers and FeS₂(100) surfaces. *J. Phys. Chem. B* **109**, 2754–62 (2005).
166. Sacchi, M., Galbraith, M. C. E. & Jenkins, S. J. The interaction of iron pyrite with oxygen , nitrogen and nitrogen oxides : a first-principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3627–3633 (2012).
167. Soares, A. L. Análise Estrutural de Complexos Matálicos Derivados do Ácido 4-amino-2-hidroxobenzóico. 103 (2012).
168. Borda, M. J., Elsetinow, a R., Schoonen, M. a & Strongin, D. R. Pyrite-induced hydrogen peroxide formation as a driving force in the evolution of photosynthetic organisms on an early earth. *Astrobiology* **1**, 283–288 (2001).
169. Cohn, C. a, Laffers, R., Simon, S. R., O’Riordan, T. & Schoonen, M. a a. Role of pyrite in formation of hydroxyl radicals in coal: possible implications for human health. *Part. Fibre Toxicol.* **3**, 16 (2006).
170. Cohn, C. a *et al.* Pyrite-induced hydroxyl radical formation and its effect on nucleic acids. *Geochem. Trans.* **7**, 3 (2006).
171. Nair, N. N., Schreiner, E. & Marx, D. Glycine at the pyrite-water interface: the role of surface defects. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13815–26 (2006).

Apêndice

Apêndice A: Material extra do capítulo 3.

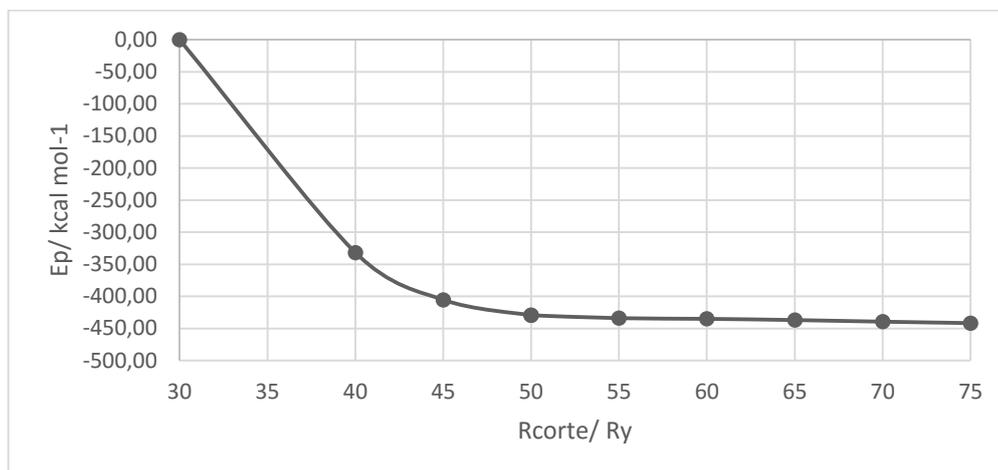


Figura A1- Teste para o raio de corte, R_{corte} , da expansão de ondas planas usado nos cálculos do bulk da pirita. A malha de pontos K $6 \times 6 \times 6$ foi utilizada nos cálculos. Todos os valores de energia, E_p , foram subtraídos do valor de energia do raio de corte de 30 Ry (-1199,120780 Ry). Valores de E_p apresentados em kcal mol^{-1} . A diferença das energias entre o raio de corte de 55 Ry e o raio de corte de 50 Ry é de cerca de 1 kcal mol^{-1} . As posições atômicas e os parâmetros cristalinos de rede foram otimizados no processo.

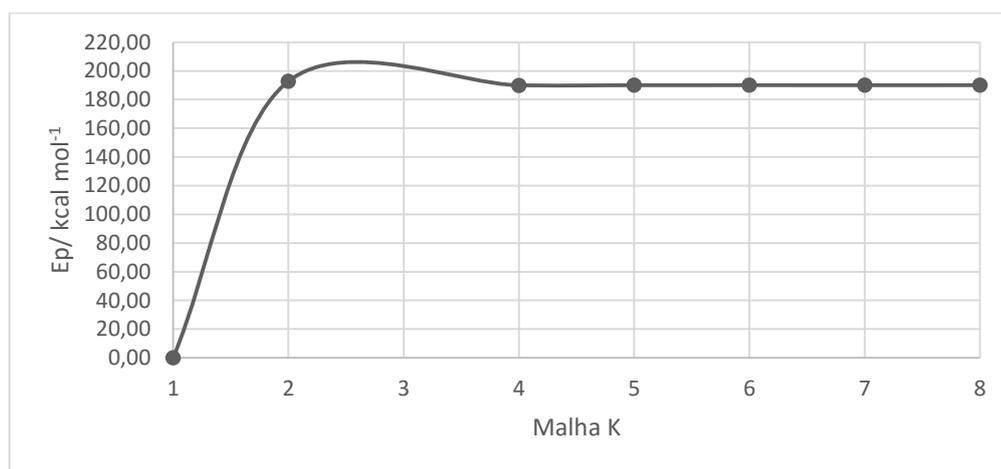


Figura A2- Teste para a malha de pontos K utilizada no cálculo do bulk da pirita. Os números de um a oito representam as respectivas malhas de pontos K , por exemplo, o número 5 representa a malha de pontos K $5 \times 5 \times 5$. Todos os valores de energia, E_p , foram subtraídos do valor encontrado para a malha $1 \times 1 \times 1$ (-1201,100248 Ry) e estão em kcal mol^{-1} . As posições atômicas e os parâmetros cristalinos de rede foram otimizados no processo. A diferença entre a energia encontrada para as malhas $5 \times 5 \times 5$ e $4 \times 4 \times 4$ é cerca de $0,01 \text{ kcal mol}^{-1}$.

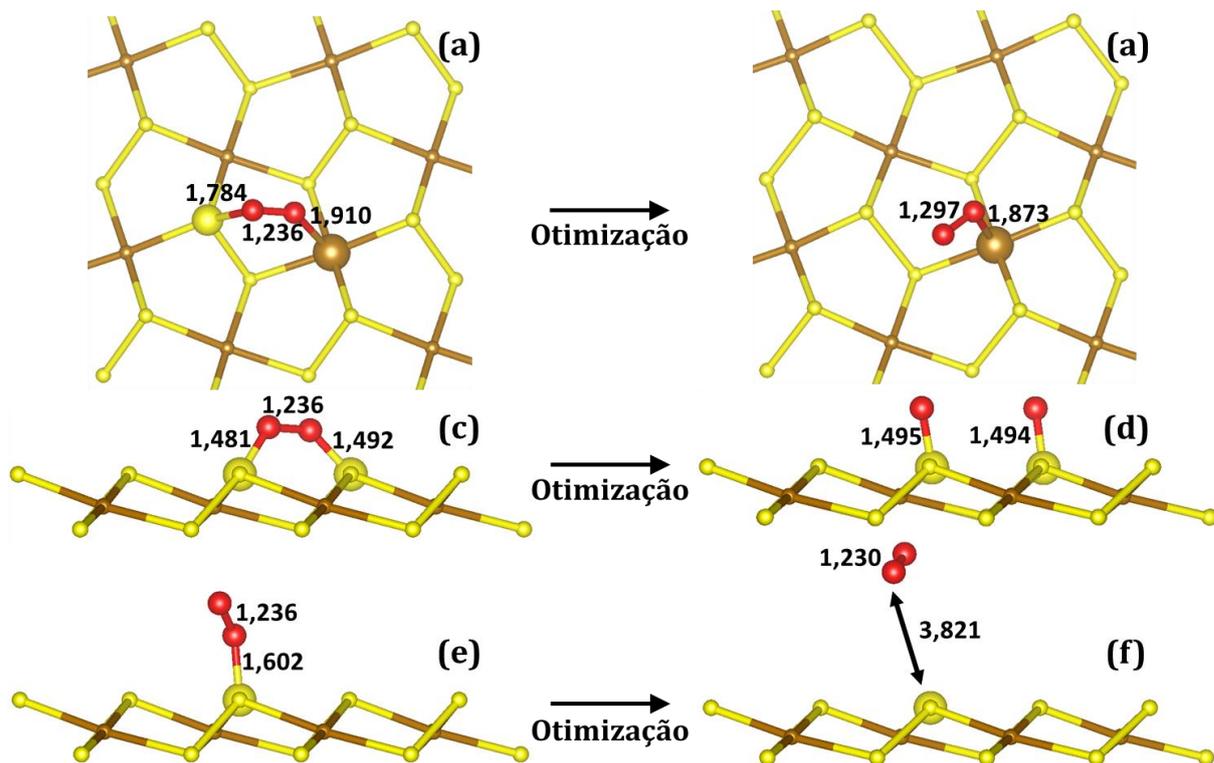


Figura A3- Otimização de geometria mostrando que a adsorção em ponte e horizontal não ocorre sobre os sítios de enxofre na superfície (100) da pirita. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície.

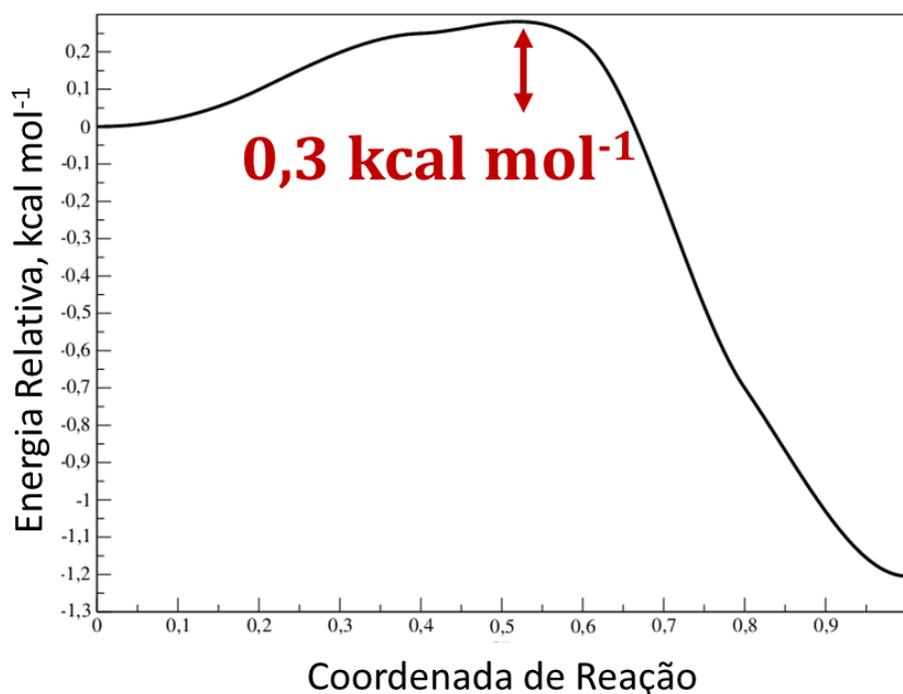


Figura A4- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 12.

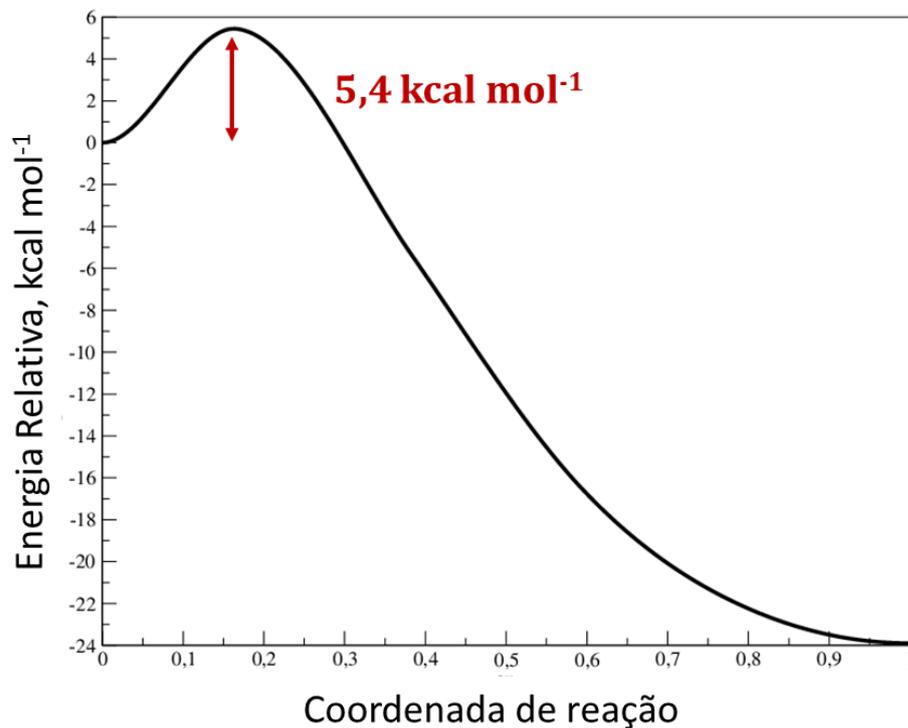


Figura A5- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (b) e (c) da Figura 12.

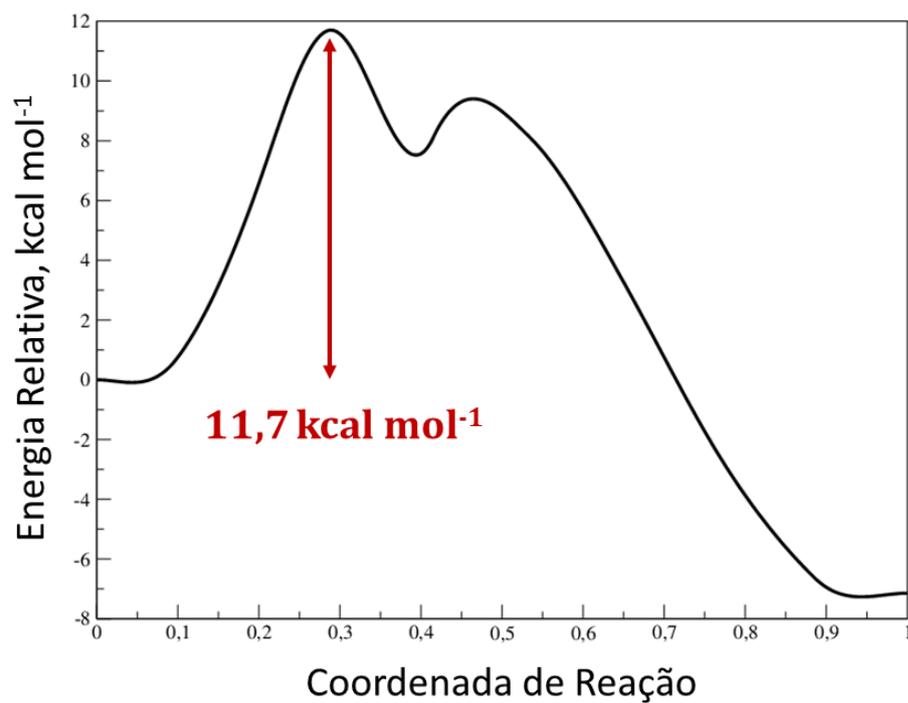


Figura A6- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 13.

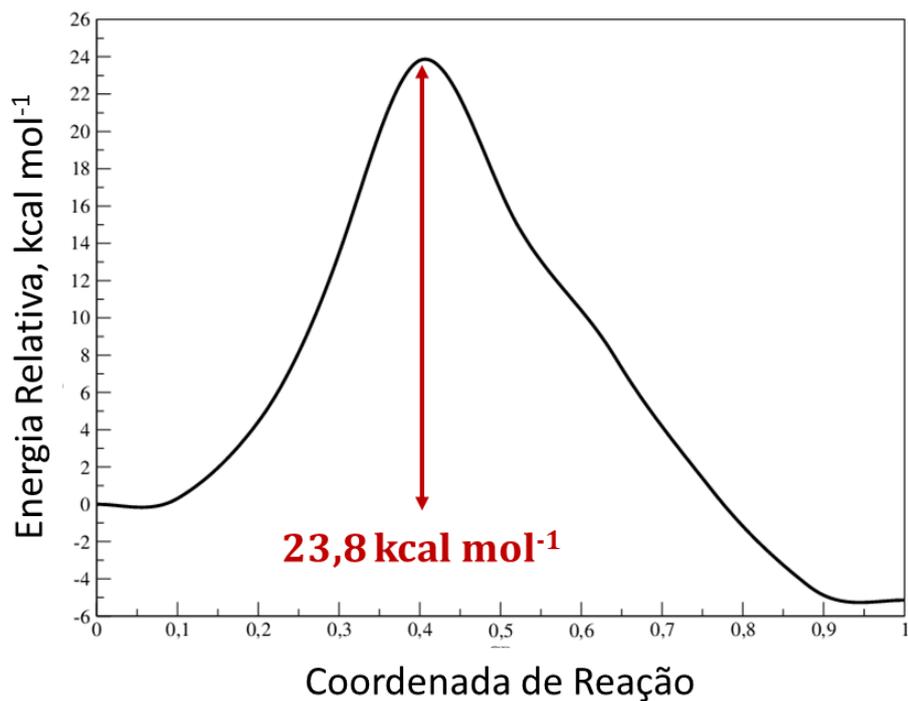


Figura A7- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 13.

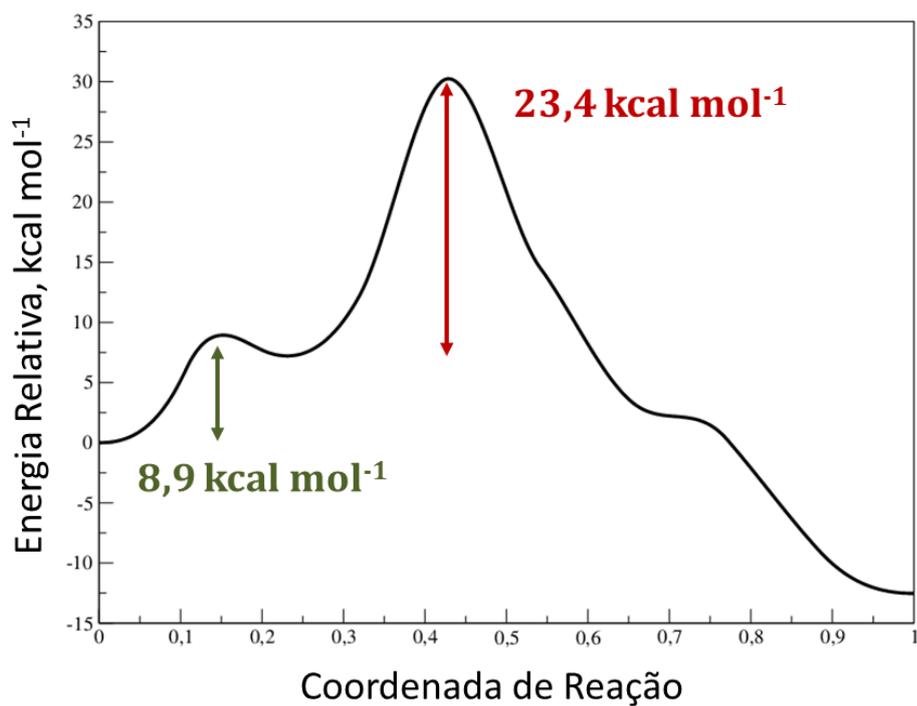


Figura 8- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (c) da Figura 13.

Apêndice B: Material extra do capítulo 4.

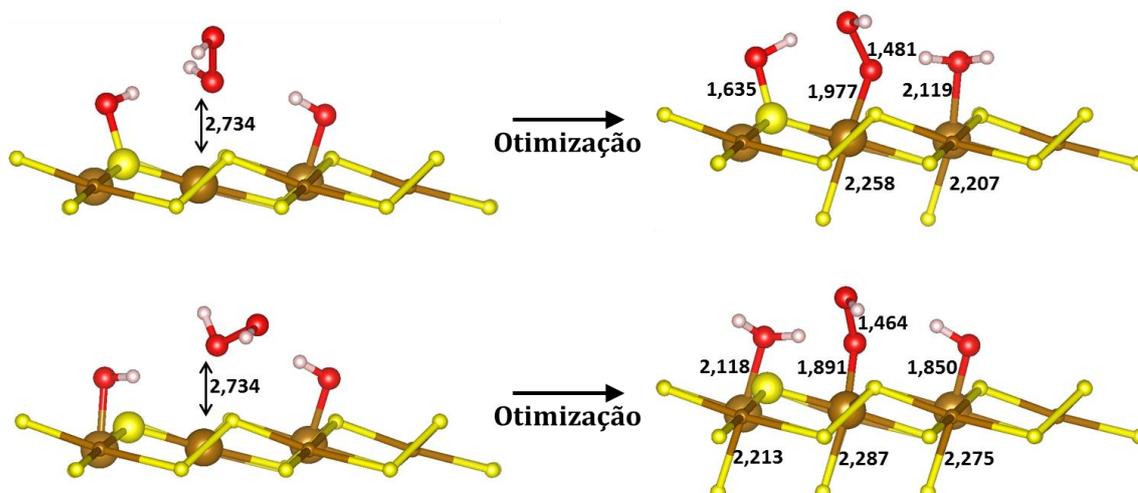


Figura B1- Proposta do mecanismo de oxidação da pirita com formação de uma molécula de peróxido de hidrogênio. Dois modelos de estruturas iniciais foram propostos para iniciar as otimizações. No primeiro, ocorreria a transferência do radical hidrogênio da molécula de água para o oxohidroxo e, ao mesmo tempo, a transferência do radical hidroxila para o átomo de enxofre mais próximo. No segundo, apenas a transferência do radical hidrogênio para o oxohidroxo foi sugerido. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície.

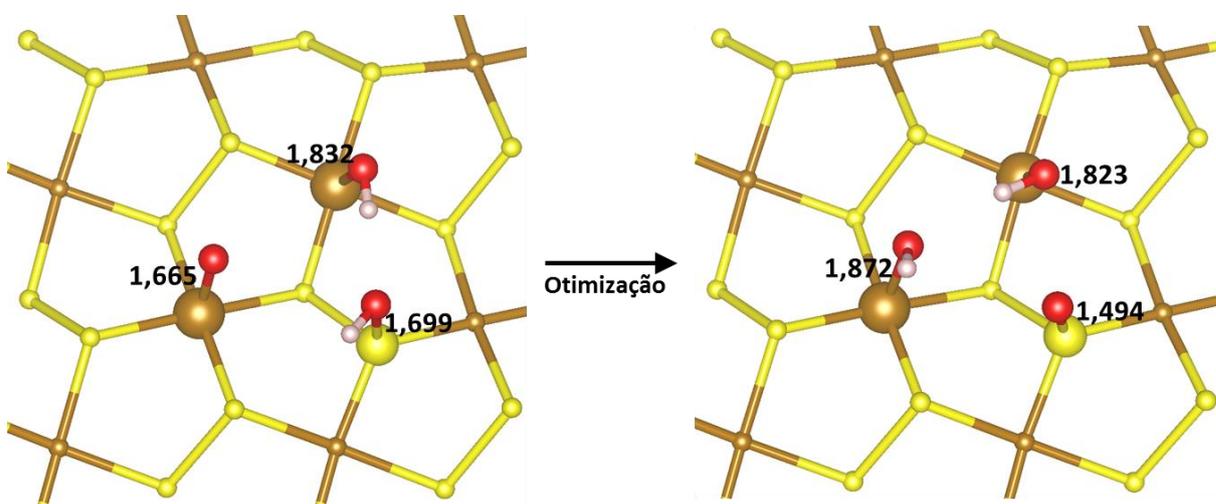


Figura B2- Otimização de geometria mostrando que o intermediário formado após a transferência de um próton (ver Figura 18) da molécula de água na apresenta estabilidade sobre a superfície (100) ideal da pirita. As distâncias de ligação Fe-O e S-O, em angstrom (Å), estão destacadas nesta figura. As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície.

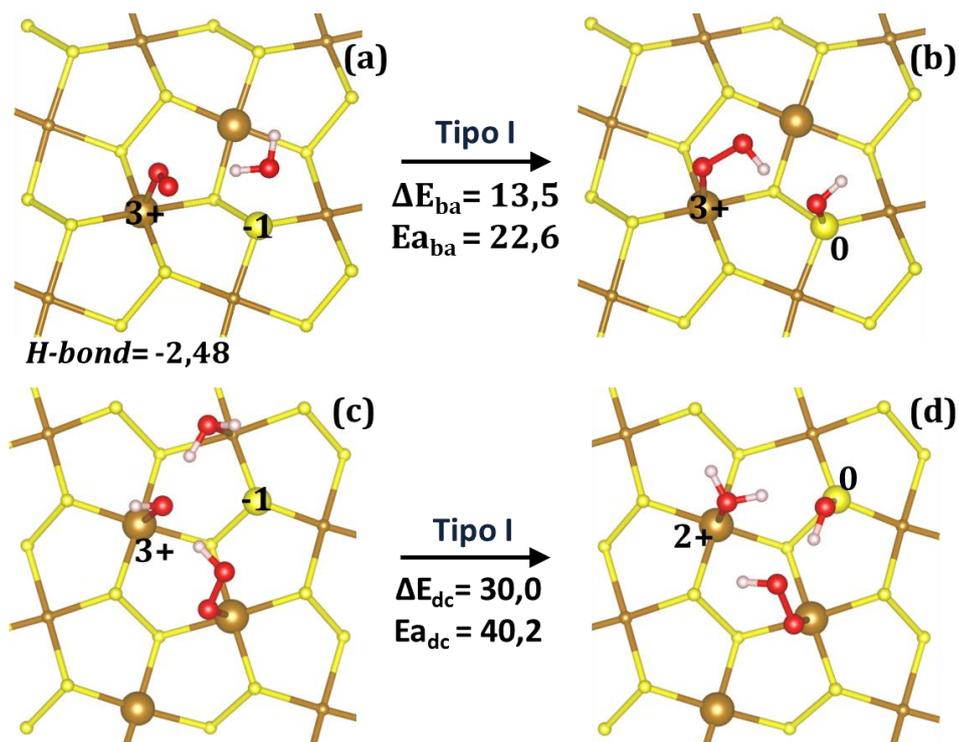


Figura B3- Formação da primeira ligação S-O a partir da adsorção em ponte do oxigênio. Estas etapas apresentaram maiores energias de ativação do que a etapa indicada na Figura 15. Valores de ΔE , Ea e $H\text{-bond}$ em kcal mol^{-1} . As esferas vermelhas, brancas, amarelas e marrons representam, respectivamente os átomos de oxigênio, hidrogênio e enxofre na superfície.

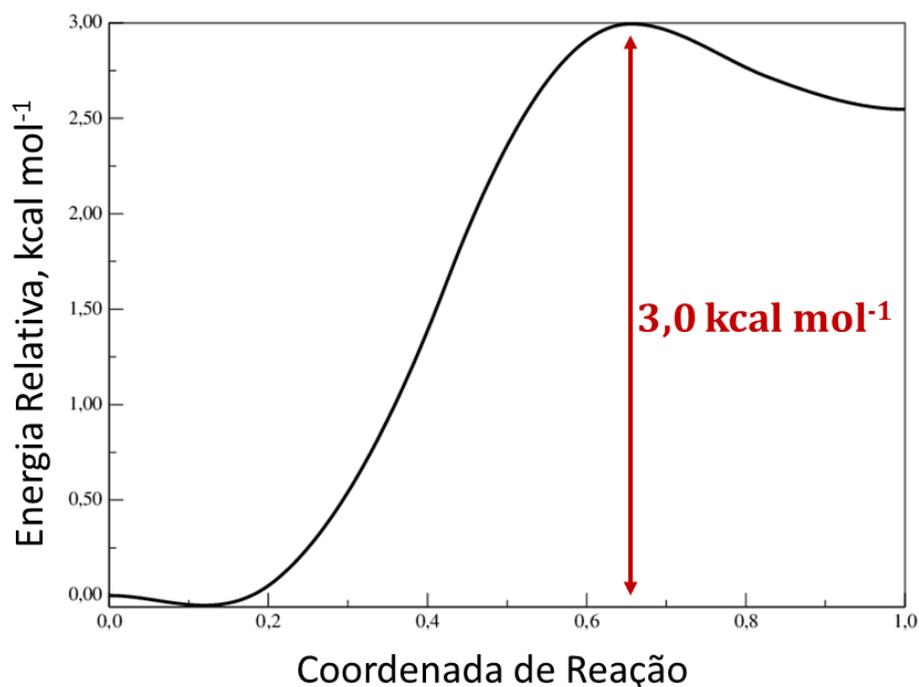


Figura B4- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 15.

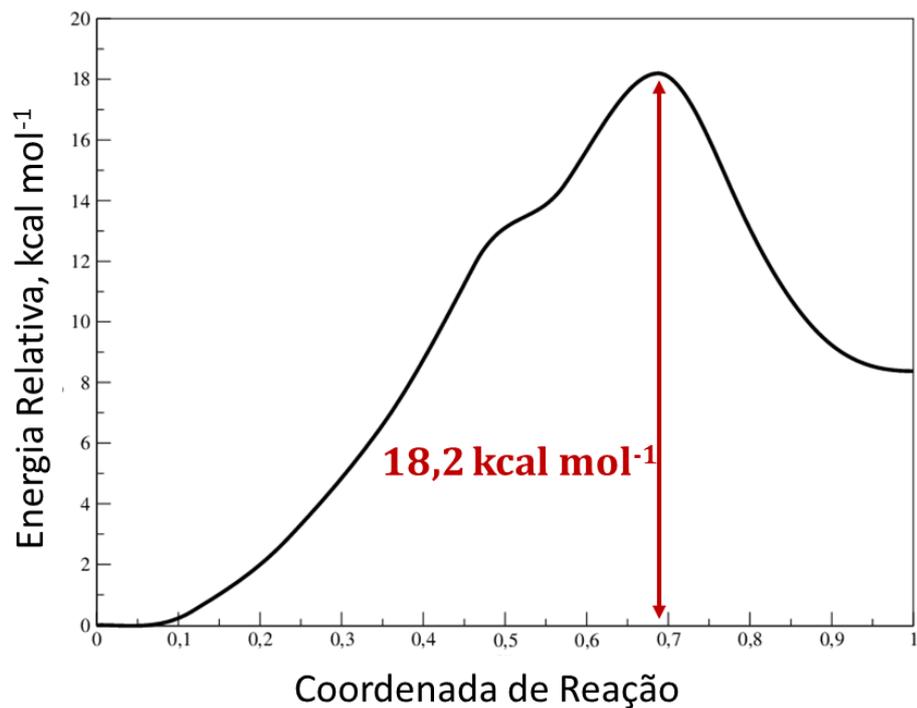


Figura B5- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (c) e (d) da Figura 15.

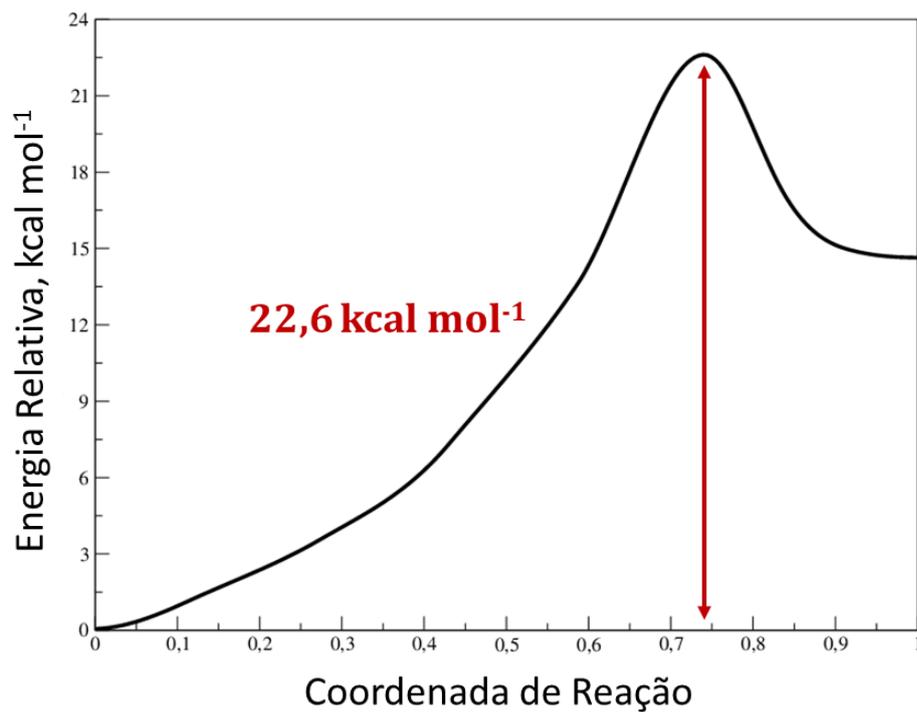


Figura B6- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura B3.

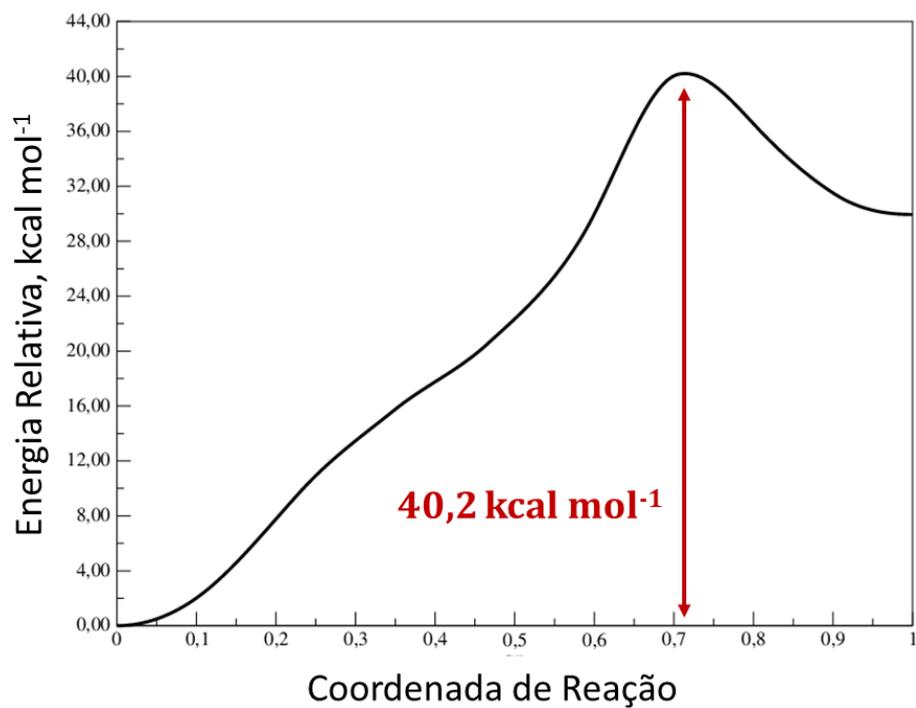


Figura B7- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (c) e (d) da Figura B3.

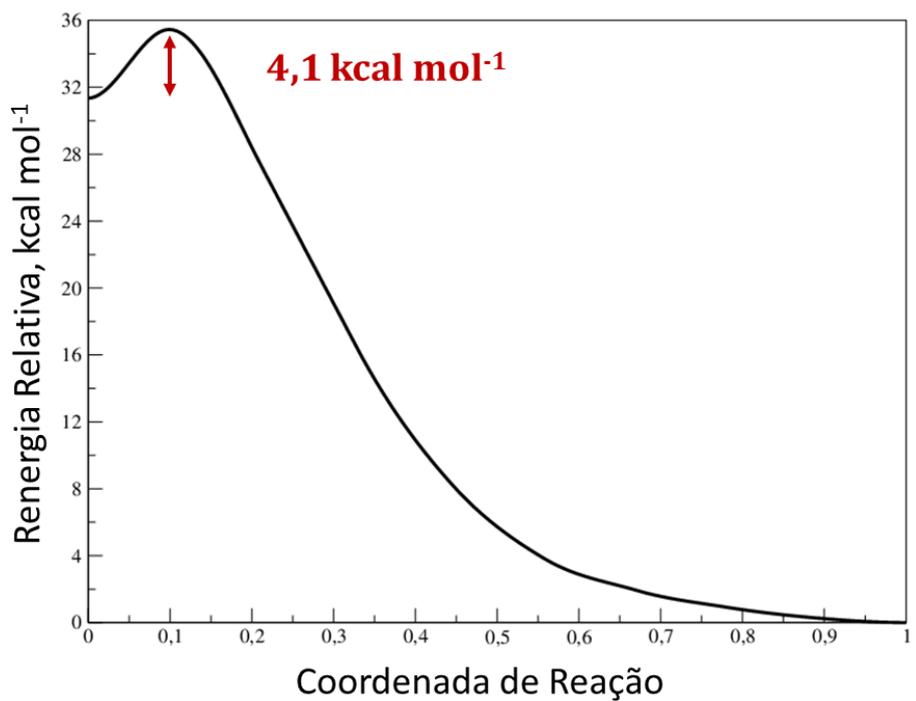


Figura B8- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 16.

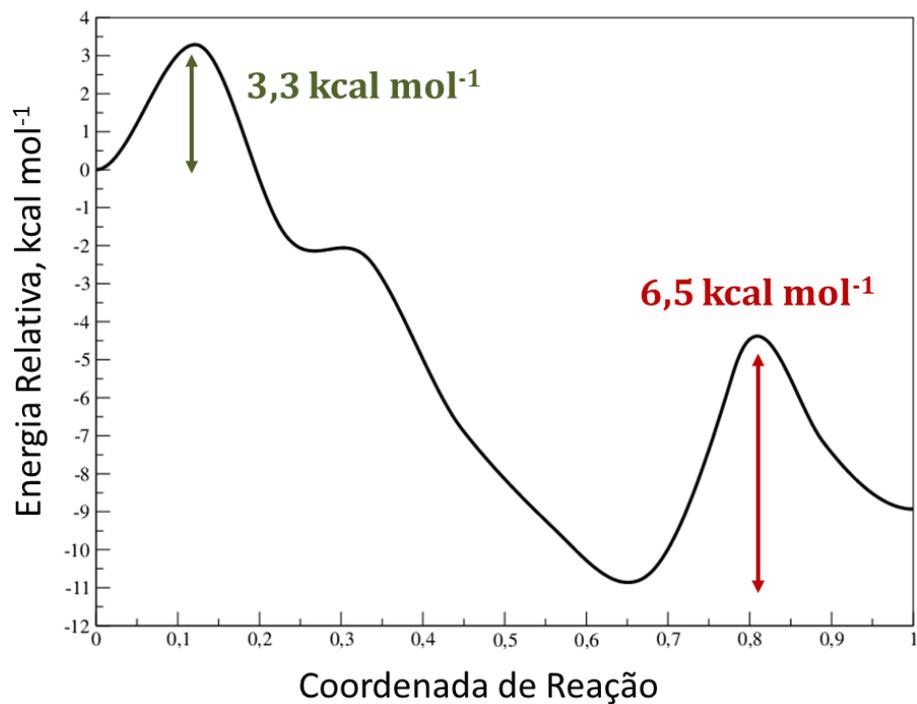


Figura B9- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (c) e (d) da Figura 16.

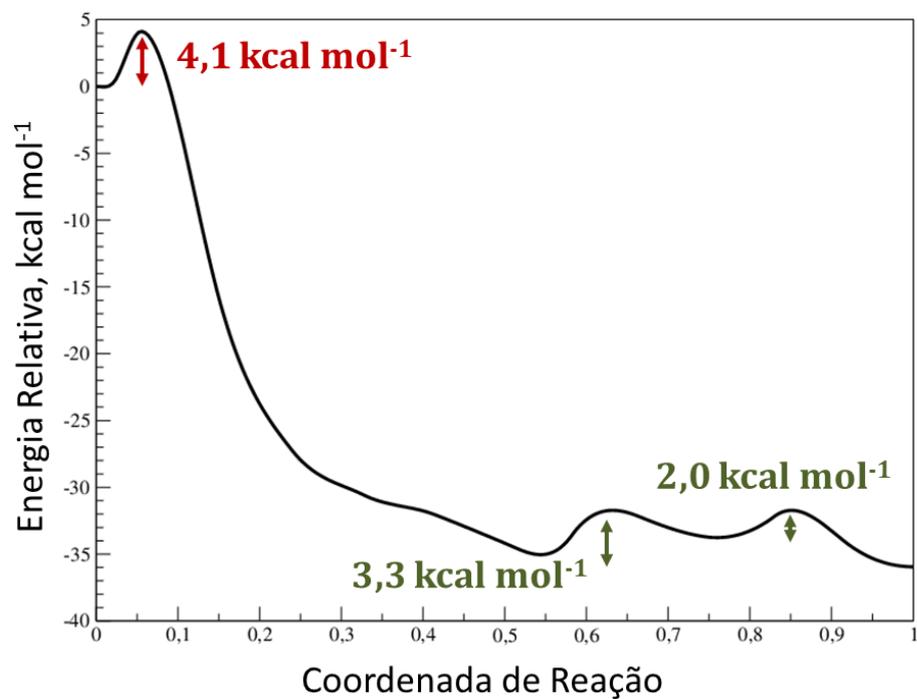


Figura 10- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (c) da Figura 16.

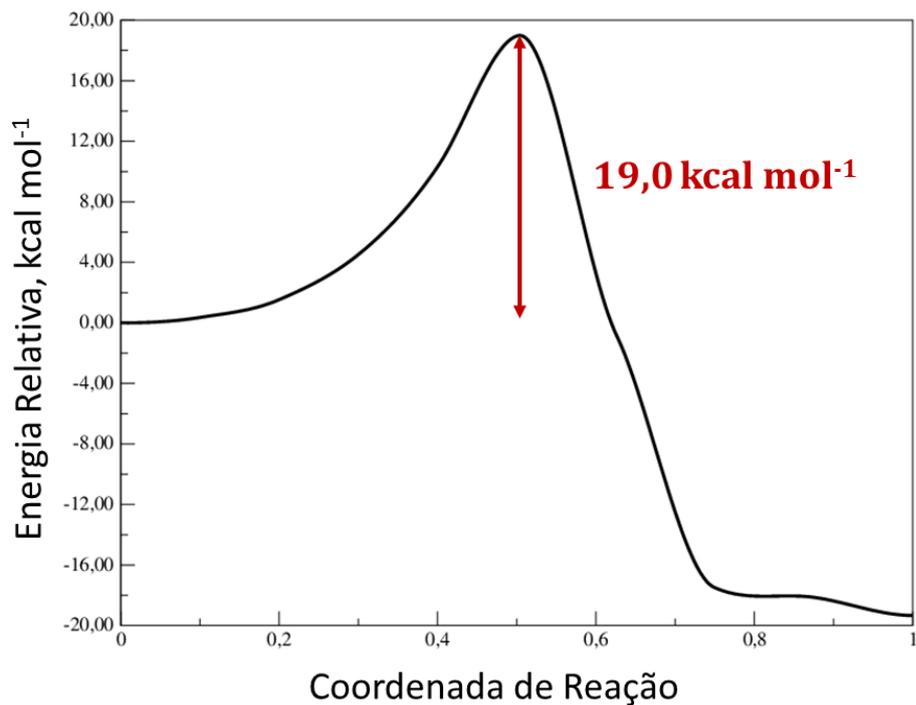


Figura B11- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (a) e (b) da Figura 18.

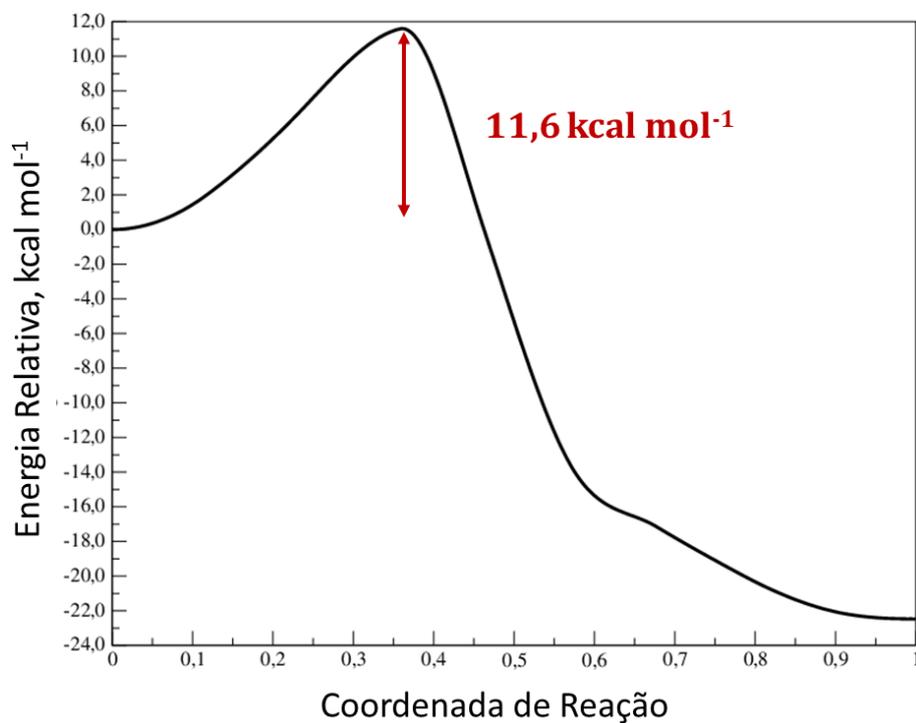


Figura B12- Caminho mínimo de energia potencial para a reação envolvendo as estruturas dos itens (c) e (d) da Figura 18.

Apêndice C: Curriculum Vitae.

Dados Pessoais

Nome: Egon Campos dos Santos

Filiação: Welington Ferreira dos Santos e Regina Maria de Campos

Nascimento: 06/12/1989 – Belo Horizonte/MG - Brasil

Formação Acadêmica/ Titulação

2014

Mestrado em Química (Conceito CAPES 7).

Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Brasil.

Título: Mecanismo de oxidação da pirita: Uma abordagem através de cálculos DFT.

Orientador: Hélio Anderson Duarte.

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

Palavras-chave: DFT, NEB, Sulfeto Mineral, Pirita, Drenagem Ácida.

Grande área: Ciências Exatas e da Terra.

Grande Área: Ciências Exatas e da Terra/ Área: Química/ Subárea: Físico-Química

Especialidade: Química Teórica.

2010 - 2014

Graduação em Química.

Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Brasil. (Conceito CAPES 7).

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. DA SILVA, MAURÍCIO CHAGAS; **DOS SANTOS, EGON CAMPOS**; LOURENÇO, MAICON PIERRE; GOUVEA, MATEUS PEREIRA; DUARTE, HÉLIO ANDERSON. Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Inner Surface Modified Imogolite Nanotubes. *Frontiers in Materials*, v. 2, p. 1-10, 2015.
2. MORALES-GARCÍA, A.; SOARES, ANTONIO LENITO; **DOS SANTOS, EGON C.**; DE ABREU, HEITOR A.; DUARTE, HÉLIO A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). *The Journal of Physical Chemistry. A*, v. 118, p. 140211104640002, 2014.
3. SILVA, MAURÍCIO CHAGAS; **SANTOS, EGON CAMPOS**; LOURENÇO, MAICON PIERRE; DUARTE, HÉLIO ANDERSON. Structural, mechanical and electronic properties of nano-fibriform silica and its organic functionalization by dimethyl silane: a SCC-DFTB approach. *Journal of Molecular Modeling (Print)*, v. 19, p. 1995-2005, 2013.

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras

1. 38ª Reunião Anual da SBQ- Sociedade Brasileira de Química. Mecanismo de oxidação da pirita na presença de oxigênio e água. 2015. (**Congresso**).
2. XVIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica- SBQT 2015. Chemical stability of a new h-CuS lamellar chalcogenide- A computational investigation. 2015. (**Simpósio**).
3. Workshop on Computer Simulation and Synchrotron Radiation in Environmental Chemistry and Geochemistry. Workshop on Computer Simulation and Synchrotron Radiation in Environmental Chemistry and Geochemistry. 2015. (**Oficina**).
4. XXVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - ERSBQ 2013. Investigação da Adsorção de Coletores Industriais Sobre as Superfície da Caulinita Através de Metodologias Teóricas Baseadas no DFT. 2013. (**Encontro**).
5. XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - ERSBQ 2012. Estudo teórico da imogolita substituída por grupos orgânicos. 2012. (**Encontro**).
6. XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica- SBQT 2011. Stability and electronic, structural and mechanical properties of functionalized silica nanotubes. A DFT study.. 2011. (**Simpósio**).

Apresentação de trabalho

1. **SANTOS, E. C.**; DUARTE, HÉLIO A. Mecanismo de oxidação da pirita na presença de oxigênio e água. 2015. (**Apresentação de Trabalho/Congresso**).
2. **SANTOS, E. C.**; SOARES, ANTONIO LENITO; DE ABREU, HEITOR A.; DUARTE, HÉLIO A. Chemical stability of a new h-CuS lamellar chalcogenide- A computational investigation. 2015. (**Apresentação de Trabalho/Simpósio**).
3. QUINTAO, M. C.; RODRIGUES, O. M. S.; **SANTOS, E. C.**; DA SILVA, MAURÍCIO CHAGAS; DUARTE, HÉLIO A. Investigação da Adsorção de Coletores Industriais Sobre as Superfície da Caulinita Através de Metodologias Teóricas Baseadas no DFT. 2013. (**Apresentação de Trabalho/Congresso**).
4. **SANTOS, E. C.**; DA SILVA, MAURÍCIO CHAGAS; LOURENÇO, MAICON PIERRE; DUARTE, HÉLIO A. Estudo teórico da imogolita substituída por grupos orgânicos. 2012. (**Apresentação de Trabalho/Congresso**).
5. **SANTOS, E. C.**; LOURENÇO, MAICON PIERRE; DUARTE, HÉLIO ANDERSON. Stability and electronic, structural and mechanical properties of functionalized silica nanotubes. A DFT study. 2011. (**Apresentação de Trabalho/Congresso**).