



O Mecanismo de Oxidação das Piritas e a Exploração Sustentável dos Recursos Minerais – A Contribuição da Química Computacional

The Oxidation Mechanism of Pyrites and the Sustainable Exploration of the Mineral Resources – The Computational Chemistry Contribution

Guilherme Ferreira de Lima,^a Selma Fabiana Bazan,^a Heitor Avelino de Abreu,^a Hélio Anderson Duarte*^a

^a Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química–ICEX, GPQIT, Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte–MG, Brasil.

*E-mail: duarteh@ufmg.br

Recebido em: 17 de Janeiro de 2022

Aceito em: 05 de Abril de 2022

Publicado online: 28 de Abril de 2022

A society of low carbon, energy efficiency, sustainable, and competitive economy needs critical raw materials for its development. The mining activity for extracting many future-bearing metals bumps into these challenges. The fundamental knowledge of many geochemical, environmental, and physical-chemical phenomena is the key to broadening the possible technological solutions looking for sustainable development. A recurring problem in the mining of non-ferrous metals associated with sulfide minerals is their natural oxidation process that can potentially hazard the environment. It is called Acid Mine Drainage (AMD) and it is difficult to be mitigated. This is an example where fundamental knowledge of the surface phenomenon is barely known. Herein, the oxidation mechanism of the pyrite, arsenopyrite, and chalcopyrite at their interface with an aqueous solution is discussed. We have emphasized the contributions provided by computer simulations to this important issue combined with the experimental observations. The message is that the chemical process and the mineral – aqueous solution interfaces are still not completely known, and they are fundamental to the endeavor of sustainable mining.

Keywords: Acid mine drainage; pyrites; arsenopyrite; DFT; mining.

1. Introdução

A mineração desempenha papel importante no desenvolvimento da história humana há milhares de anos.¹ Inúmeras guerras e conflitos relatados na história tem a mesma origem na apropriação da riqueza que é extraída por meio destas atividades.² A mineração é muitas vezes motivo de conflitos sociais como aqueles observados na região norte do país e em reservas indígenas.³ No entanto, a mineração fornece para a sociedade os insumos essenciais para o seu desenvolvimento tecnológico. A percepção negativa que a sociedade tem dessa atividade tem aumentado especialmente com os desastres recentes em barragens das empresas SAMARCO, em Mariana, e da VALE, em Brumadinho, ambas cidades do estado de Minas Gerais.⁴ Por isso, a mineração tem cada vez mais dificuldades de obter a licença social, pois a percepção da sociedade é que esta atividade constitui ameaça para o meio ambiente e para a qualidade de vida das comunidades que vivem a sua volta.⁵ No entanto, é preciso enfatizar que a mineração é uma atividade essencial para o desenvolvimento econômico, industrial, tecnológico e social de um país.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de minério de ferro.⁶ No entanto, a riqueza gerada não é suficiente para alterar a percepção negativa que a sociedade tem em relação à mineração. Somente com uma proposta de governança das regiões mineradoras que envolva governo, sociedade e empresas, será possível promover o desenvolvimento de forma sustentável e reverter esta percepção.

O plano nacional de mineração 2030⁷ define como minerais estratégicos aqueles que o Brasil depende de importação para atender setores essenciais de sua economia, recursos minerais em que o país apresenta vantagens competitivas e que deverão crescer em importância nos próximos anos por sua aplicação em produtos de alta tecnologia. A Figura 1 mostra quais são estes elementos e onde eles se encontram na tabela periódica.

O Brasil tem vantagem competitiva em relação a vários destes elementos portadores de futuro, como o cobre, níquel, nióbio, lítio, terras raras, em geral, entre outros. Aproveitar esta vantagem econômica para garantir o desenvolvimento social e sustentável do país é fundamental e deve ser feito de forma estratégica. Assim, a atividade mineradora deve se pautar pela:

IA		No. Atômico																VIIIA	
1		Elemento																2	
H		Massa Atômica																He	
1.0																			
		IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	10
														5	6	7	8	9	10
3		4												5	6	7	8	9	10
Li		Be												B	C	N	O	F	Ne
6.9		9.0												10.5	12.0	14.0	16.0	19.0	20.2
11		12												13	14	15	16	17	18
Na		Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
23.0		24.3												27.0	28.1	31.0	32.1	35.5	39.9
19		20		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
39.1		40.1	45.0	47.9	50.9	52.0	54.9	55.8	58.9	58.7	63.5	65.4	69.7	72.6	74.9	79.0	79.9	83.6	
37		38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
85.5		87.6	88.9	91.2	92.9	95.9	97	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3	
55		56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs		Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
132.9		137.3	138.9	178.5	180.9	183.6	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.4	207.2	209.0	209	210	222	
87		88	89	104	105	106													
Fr		Ra	Ac	Unq	Unp	Unh													
223		226	227	261	262	263													

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232.0	(231)	238.0	(237)	(242)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)

Figura 1. Elementos portadores de futuro. Em azul, agrominerais, em vermelho, os não metálicos e, em verde, os elementos metálicos

1. Preservação do meio ambiente incluindo a biodiversidade, aquíferos, flora e fauna.
2. Garantia da prosperidade sustentável do território mineral, com desenvolvimento social, durante a atividade da lavra e o descomissionamento da mina.
3. Eficiência e eficácia dos processos, buscando diminuir a quantidade de rejeitos ou aproveitá-los em produtos secundários, e reduzir o consumo de água e energia.

No entanto, a tarefa não é fácil e exige que muitos aspectos e processos físicos e químicos sejam desvendados para que soluções tecnológicas coerentes com o desenvolvimento sustentável do planeta seja alcançado. A ONU (Organização das Nações Unidas) determinou o ano de 2022 como o ano internacional das Ciências Básicas para o desenvolvimento sustentável.⁸ Assim, ela reconhece o papel imprescindível da pesquisa científica básica, governada pela curiosidade científica, no entendimento de processos químicos e físicos, como meio para buscar soluções que realmente sejam condizentes com um futuro sustentável para o planeta e com desenvolvimento social.

Metais nobres, como ouro, e metais de base, como cobre, são encontrados na natureza associados a sulfetos minerais e, geralmente, a sua presença está em teores abaixo de 1,0%. Isso significa que a maior parte (mais de 99%) de todo o minério removido se transforma em rejeito a ser dado um destino adequado. Em termos de massa, isso significa milhões de toneladas, o que equivale a verdadeiras montanhas de rejeitos a serem dispostos. Os sulfetos minerais, quando expostos ao ar e umidade, são oxidados naturalmente levando à formação de ácidos e, conseqüentemente, à dissolução de rocha e a potencial liberação de elementos tóxicos (presentes nas rochas) para o

meio ambiente. Este fenômeno é chamado drenagem ácida de mina (DAM), e consiste em um dos maiores problemas ambientais na mineração de jazidas contendo sulfetos minerais.⁹ Em algumas regiões degradadas, o pH pode chegar a valores menores que 3 com altas concentrações de metais pesados, como Cd(II), Cu(II), Mn(II) e metalóides como As(V), Se(V), entre outros.

A oxidação das piritas está diretamente ligada ao processo unitário de lixiviação utilizado na extração hidrometalúrgica de metais de interesse econômico associados aos sulfetos minerais e na mitigação dos impactos ambientais relacionados a DAM.^{10,11} Por isso, técnicas sofisticadas têm sido utilizadas para desvendar o mecanismo de oxidação das piritas ao nível atômico com a intenção de buscar estratégias viáveis e sustentáveis para a extração dos metais de interesse econômico. O avanço científico nesta área é imprescindível para tornar a atividade de mineração de metais nobres, de base e para produção de energia sustentável ambientalmente mais segura.

As técnicas experimentais sofisticadas não prescindem de teorias capazes de interpretar os seus dados complexos de forma inequívoca. Cálculos computacionais baseados na teoria quântica permitem analisar por meio de modelos químicos adequados a estrutura eletrônica, propriedades estruturais, mecânicas, termodinâmicas e elétricas. Energia de ligação química, de adsorção e de coesão podem ser estimadas com precisão e comparadas com dados experimentais. Mecanismo mais prováveis podem ser inferidos por meio de análises termodinâmicas e energias de ativação. Espectros eletrônicos podem ser simulados e comparados diretamente com os dados experimentais. A proposta deste trabalho é mostrar como a química computacional tem auxiliado a desvendar os mecanismos

de oxidação das piritas, pavimentando o desenvolvimento tecnológico da área.

A teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) é o método mais utilizado para realizar cálculos envolvendo metais de transição e sólidos por tratar de forma computacionalmente eficiente a correlação eletrônica. Para uma revisão detalhada desta teoria e de suas aplicações no estudo de minerais sugerimos os artigos de revisão publicados por Duarte e colaboradores.¹²⁻¹⁴

2. Drenagem Ácida de Mina

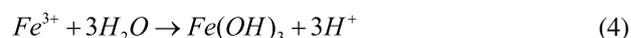
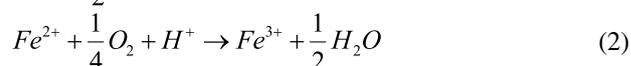
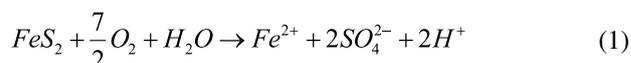
A lavra, o processamento mineral e a extração metalúrgica envolvem a geração e descarte de resíduos bem como a geração, uso e descarte de emissões aquosas.¹⁵ As águas utilizadas podem ser originárias de recursos hídricos de superfície ou subterrâneos, as quais passam por modificações em sua composição devido às reações entre a água e minerais em sítios de mineração. A água é utilizada para diversos fins no beneficiamento mineral e na extração de metais, por exemplo, em supressão de pó, processamento mineral, lavagem de carvão e extração hidrometalúrgica.

Áreas ricas em sulfetos minerais podem promover sérios problemas ambientais quer sejam devidos à mineração (origem antropogênica), ou por causas naturais. Quando tais fontes são de origem antropogênica dá-se o nome de drenagem ácida de minas (DAM).^{16,17} Por outro lado, quando o processo ocorre de forma natural dá-se o nome de drenagem ácida de rochas (DAR).¹⁸ A origem de ambos os processos está relacionada com os processos de oxidação de sulfetos minerais na presença de ar, micro-organismos e água. Um artigo introdutório ao fenômeno da DAM foi publicado na Química Nova na Escola.¹⁹ Estes fenômenos produzem os mesmos impactos no ambiente ao redor da mina, entretanto, o termo DAR é utilizado para representar um fenômeno que ocorre naturalmente e não está relacionado às atividades de mineração. Além disso, tais processos naturais são raros quando comparados a acidificação de águas ocasionadas diretamente pela atividade de mineração.²⁰

De forma geral, a DAM envolve condições bastante ácidas (pH < 3) e aumento nas concentrações de sulfato e íons metálicos (principalmente ferro, alumínio, zinco e outros elementos). Uma vez iniciada a DAM, controlar o seu processo é bastante difícil. Isto resulta em poluição ambiental muito severa, demandando tratamento de custos elevados.²¹ Caso a DAM seja incorretamente tratada, pode causar um sério impacto ambiental, particularmente no solo, recursos hídricos e biota aquática.²² Sob condições extremas, a cadeia alimentar pode ser enriquecida com metais pesados e outros elementos oriundos da DAM. Este efeito representa uma grave ameaça à saúde animal, flora e, conseqüentemente, à saúde humana. Quando tratada de forma ineficiente, o tratamento da DAM pode ser complexo e extremamente caro.²³

A magnitude dos impactos ambientais e econômicos causados pela DAM encorajaram o desenvolvimento de técnicas preventivas e de tratamento que apresentem custo-benefício atrativo para a mineração.²⁴ A melhor abordagem é utilizar técnicas preventivas capazes de evitar a DAM na sua origem.^{25,26} De fato, sua prevenção é um grande desafio. Apesar de diversos métodos para tratamento da DAM terem sido utilizados em sítios de mineração, apenas alguns deles apresentam custo-benefício razoável no longo prazo, enquanto a maioria apresenta custos operacionais muito altos.²³

Minérios de metais tais como Cu, Zn, Ni, Au, U, minas de carvão, e outros depósitos minerais frequentemente possuem associados a eles uma grande quantidade de sulfetos minerais. Quando dissolvidos, tais sulfetos minerais produzem íons H⁺ em grande quantidade acidificando o meio.²⁷ A pirita (FeS₂) é o sulfeto mineral mais comum e um importante membro da família dos sulfetos metálicos minerais, e é tido como a fonte principal para a ocorrência da DAM. As principais reações químicas envolvidas nesses processos são descritas nas Equações (1) – (4).²⁸



O processo de oxidação da pirita se dá na presença de oxigênio, água e micro-organismos, gerando íons Fe²⁺, sulfato (SO₄)²⁻ e íons hidrogênio (H⁺), de acordo com a Equação (1). Sob quantidades suficientes de oxigênio, os íons Fe²⁺ são oxidados a Fe³⁺ (Equação (2)), seguido pela precipitação de hidróxido férrico (Fe(OH)₃), de acordo com a Equação (4). Concentrações elevadas de íons Fe³⁺ podem agir como oxidante, os quais aceleram o processo de oxidação da pirita, produzindo mais íons Fe²⁺, os quais são oxidados a Fe³⁺ pelo oxigênio. As Equações (2)-(4) produzem um ciclo contínuo até que a pirita ou os íons Fe³⁺ sejam totalmente consumidos.

O mecanismo de oxidação biológica dos sulfetos minerais é bastante complexo, contando com ações de vias diretas e indiretas para ocorrer. O mecanismo de ação direta se dá pelos micro-organismos adsorvidos na superfície dos minerais, os quais promovem diretamente a oxidação e decomposição dos sulfetos minerais. Por outro lado, o mecanismo de ação indireta é promovido pelos micro-organismos, catalisando a oxidação dos sulfetos minerais por meio da oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺ análogas às Equações (3) e (4). Porém, alguns trabalhos mostraram que o mecanismo de ação indireta microbiana é considerado o principal responsável pela oxidação dos sulfetos minerais.²⁹

A geração de DAM em águas de minas e em lagos de cavas pode continuar por séculos, mesmo muito tempo

depois das minas terem sido fechadas ou abandonadas.³⁰ Os contaminantes mais importantes causados pela DAM no meio ambiente são os íons sulfato e íons metálicos, além da acidificação do meio. O íon Fe^{2+} é o íon metálico mais comum na DAM e encontrado em maiores quantidades. Após sua oxidação, devido à presença de oxigênio em água, o íon Fe^{2+} precipita na forma de hidróxido de ferro (III), causando mudança da cor da água para um tom amarelo escuro, quase marrom. O meio fica muito ácido ($\text{pH} < 3$) e pode dissolver metais associados ao depósito mineral, promovendo a sua mobilização no ambiente. Por exemplo, a composição química de amostras de DAM em um sítio de mineração de ouro no Brasil apresentou as seguintes concentrações (em mg L^{-1}) das seguintes espécies: $\text{SO}_4^{2-} = 18,2$; $\text{Al} = 445$; $\text{Ca} = 347$; $\text{Cu} = 95,7$; $\text{Fe} = 467$; $\text{Mn} = 2575$ e $\text{Zn} = 82$.³¹

Devido à origem aeróbica da DAM, reduzir o contato entre o sulfeto mineral com água e ar, ou inibir a atividade microbiana pode reduzir substancialmente a sua produção.^{32,33} Há duas abordagens distintas para o tratamento da DAM que podem ser classificadas como processos ativos e passivos. As metodologias utilizadas nos processos ativos incluem neutralização química alcalina, precipitação, adsorção e utilização de membranas. Os métodos de tratamento passivo incluem criação de zonas úmidas, escoamento em pedras calcárias, barreiras permeáveis reativas, entre outras. Os métodos passivos apresentam uma melhor relação custo-benefício e são aplicados, por exemplo, em minas abandonadas. A escolha do método passivo a ser aplicado depende, entre outras coisas, da eficiência de remoção de metais do sistema. Por exemplo, os metais Zn e Mn são bastante difíceis de serem removidos do meio quando o pH é menor do que 6, que de fato é uma das características encontradas na DAM.³⁴

A tecnologia de prevenção e controle da DAM mais utilizada é a denominada barreira de oxigênio, na qual materiais potencialmente formadores de ácidos são cobertos com material alcalinos ou não formadores de ácidos. Isto diminui drasticamente a infiltração de água e a difusão de oxigênio por meio de rochas porosas, reduzindo o processo de oxidação dos sulfetos minerais.³⁵ Existem dois tipos de recobrimento, que são o recobrimento seco, que inclui tecnologias de recobrimento tanto orgânico quanto inorgânico, e o recobrimento por água. Alguns materiais utilizados como recobrimento seco são solo natural (terra ou argila), resíduos alcalinos industriais, materiais geossintéticos e resíduos orgânicos.³³ O recobrimento com água é utilizado principalmente em barragens de rejeitos e age diminuindo drasticamente o processo de difusão do oxigênio até a superfície dos minerais.³⁶

O método de passivação de superfície é baseado na adição de agentes passivantes que promovem uma série de reações sobre a superfície do sulfeto mineral. Com isso, uma camada de filme óxido inerte é formada, sendo capaz de reduzir ou evitar o contato entre oxigênio, água, micro-organismos e os sulfetos minerais. Como

consequência, há uma redução da formação da DAM.³⁷ As técnicas de passivação de superfície podem ser classificadas de acordo com a natureza dos materiais utilizados, por exemplo, materiais orgânicos, silanos, e micro encapsulamento transportador, entre outras.³⁸⁻⁴⁰ O micro encapsulamento transportador é uma estratégia na qual propõe-se a utilização de um composto orgânico sensível a interações redox (catecol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), que se decompõe seletivamente sobre a superfície de sulfetos minerais por reações eletroquímicas. Por haver seletividade no processo de adsorção, ocorre a economia de reagentes. O catecol age, em sua forma aniônica bidentada, como um transportador de íons metálicos relativamente insolúveis, como o Ti^{+4} e Al^{+3} , que se adsorvem na superfície do sulfeto mineral, formando uma camada protetora, impedindo a geração de DAM e a dissolução de espécies tóxicas.⁴¹ No entanto é difícil de ser implementada considerando o volume de milhões de toneladas de rejeitos e a dificuldade de se manter íntegra a camada nas condições de disposição dos rejeitos.

Os métodos passivos apresentam uma melhor relação custo-benefício do que os métodos ativos. Os métodos passivos não requerem a inserção contínua de reagentes químicos no meio, reduzindo custos de manutenção e manipulação. Porém, os métodos passivos apresentam uma desvantagem em relação aos ativos pois sua efetividade diminui consideravelmente quando aplicados a processos prolongados, exigindo manutenção adequada.⁴²

Conclui-se que a DAM é causada pela oxidação dos sulfetos minerais descrita pelas equações globais (1) e (3). No entanto, o mecanismo de reação e o efeito que cada variável tem neste processo ainda não está completamente compreendido. A busca por técnicas alternativas e eficientes passa necessariamente pela compreensão do mecanismo de formação da drenagem ácida ao nível atômico, permitindo, assim, que se vislumbre novas formas de controlar a DAM. Por isso, nos últimos anos, tem-se investigado as superfícies dos sulfetos minerais e sua reatividade química com o objetivo de buscar formas alternativas e eficientes para se evitar a formação da DAM.

3. Sulfetos Minerais

As piritas fazem parte de uma classe chamada de sulfetos minerais, que é definida pela presença de metais em diferentes estados de oxidação ligados a átomos de enxofre nos estados de oxidação -1 ou -2 (S^- ou S^{2-}). A piritita (FeS_2) é o sulfeto mineral mais abundante da crosta terrestre e ocorre em rochas ígneas e metamórficas.⁴³ Sua aparência é semelhante ao ouro, por esse motivo é chamada de “ouro dos tolos”. É um mineral de pouca importância econômica, porém é encontrado em depósitos de metais de relevância econômica, como ouro, cobre, zinco, níquel.⁴⁴ Quando há essa associação, o processo de extração desses metais pode levar à formação de DAM.^{45,46}

Na pirita, os átomos se organizam em uma estrutura cúbica de face centrada, grupo espacial $Pa\bar{3}$ e parâmetros de rede $a = 5,417 \text{ \AA}$ e $\alpha = 90^\circ$ (Figura 2a).⁴⁷ Os átomos de ferro, em estado de oxidação +2 (Fe^{2+} , spin baixo), estão ligados a seis átomos de enxofre, em estado de oxidação -1 (S^-) em sítios octaédricos, com distância de ligação Fe-S de $2,15 \text{ \AA}$. A pirita é um mineral semicondutor do tipo p com *band gap* de $0,95 \text{ eV}$,^{48,49} possui comportamento ferromagnético a baixas temperaturas e paramagnético a temperatura ambiente.⁴⁷

Outro mineral, também da classe das piritas, que possui relevância é a arsenopirita. Esse mineral é a maior fonte de arsênio na natureza. A arsenopirita é geralmente encontrada associada à pirita contribuindo também para a DAM.⁵⁰ A presença de arsenopirita tem como agravante a presença do arsênio, que é um elemento tóxico principalmente nos seus dois estados de oxidação mais comuns, As (III) e As(V).

No Brasil, pode-se citar dois casos expressivos de preocupações associadas à presença de arsênio: minas de ouro de Paracatu/MG⁵¹ e Sabará/MG.⁵¹ Por isso, entender as reações que ocorrem com esse elemento após a dissolução da arsenopirita é essencial para encontrar soluções.

A arsenopirita possui fórmula química FeAsS e sua estrutura cristalina é diferente da pirita, tendo um arranjo monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, e parâmetros de rede $a = 5,761 \text{ \AA}$; $b = 5,684 \text{ \AA}$; $c = 5,767 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ e $\beta = 111,72^\circ$ (Figura 2b).⁵² Os átomos de ferro, em sítios octaédricos e em estado de oxidação +2 (Fe^{2+}), se coordenam a três átomos de enxofre e três átomos de arsênio, ambos em estado de oxidação -1 (S^- e As^-).⁵³ É um material semicondutor, com *band gap* de $0,82 \text{ eV}$,^{53,54} que possui comportamento diamagnético a temperatura ambiente.⁵⁵

Por fim, outro mineral da classe das piritas de grande importância é a calcopirita. Sua relevância é principalmente econômica por ser o mineral responsável pela maior fonte de cobre do mundo.⁵⁶ As principais formas industriais de extração de cobre a partir da calcopirita são chamadas de rotas: pirometalúrgica e hidrometalúrgica.

A rota pirometalúrgica é mais utilizada pela indústria, porém requer a concentração prévia do minério, em geral por meio de flotação.⁵⁷ A rota hidrometalúrgica é mais utilizada para tratar minérios de baixos teores ou parcialmente oxidados, que não respondem bem à flotação.⁵⁸

A calcopirita possui fórmula CuFeS_2 organizada em um arranjo com geometria tetraédrica, grupo espacial $I\bar{4}2d$, com parâmetros de rede $a = 5,290 \text{ \AA}$, $c = 10,422 \text{ \AA}$ e $\alpha = 90^\circ$ (Figura 2c).⁵⁹ Os átomos de cobre e ferro, em estado de oxidação +1 e +3 (Cu^+ e Fe^{3+}), respectivamente, estão ligados a quatro átomos de enxofre, em estado de oxidação -2 (S^{2-}), em sítios tetraédricos. A calcopirita é um mineral semicondutor, com *band gap* de $0,50 \text{ eV}$,⁶⁰ e possui comportamento antiferromagnético a temperatura ambiente.^{61,62}

4. Interface Água-mineral

A água está envolvida praticamente em todos os sistemas biológicos e geológicos e na maior parte dos processos químicos. É o líquido mais comum e o mais anômalo com muitas propriedades peculiares. Mesmo em condições ambientais, onde a maior parte dos processos geoquímicos e biológicos ocorrem, as propriedades anômalas são importantes e responsáveis pela existência da vida na terra.⁶³ A importância de se buscar um modelo unificado da água capaz de descrevê-la em todas as situações têm sido o esforço de pesquisadores por mais de 100 anos.⁶⁴ Qual é a estrutura e a dinâmica das redes de ligações de hidrogênio que proporcionam todas as propriedades únicas da água? Esta é a questão essencial que ainda não se tem resposta definitiva.⁶⁵

O cenário se torna mais complexo na interface mineral-solução aquosa. A água não é apenas um solvente polar que estabiliza espécies químicas por meio de interações eletrostáticas e de ligações de hidrogênio. Na maior parte das vezes, ela participa das reações químicas fornecendo uma miríade de possíveis caminhos de reação, estabelecendo rotas competitivas e equilíbrio dinâmico que pode ser facilmente deslocado diante de uma perturbação química.⁶⁶ A água é um reagente direcionador do processo, como mostrado nas Equações (1) – (4). A interface sólido-líquido é muito rica do ponto de vista de possibilidades de reações químicas.

Um modelo químico que permita fazer a ligação entre propriedades macroscópicas do sistema a sua estrutura

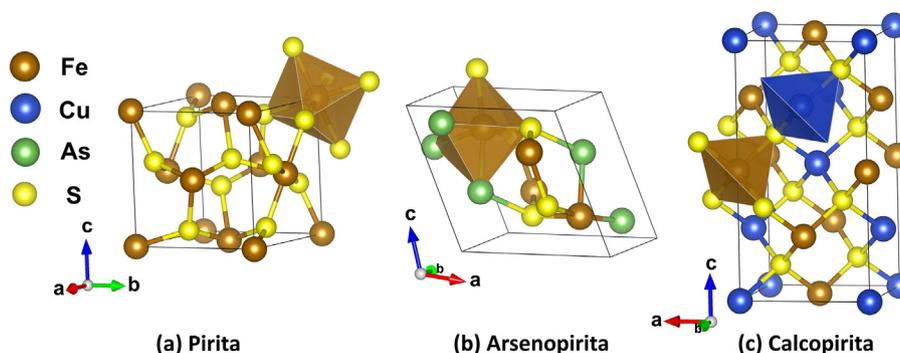


Figura 2. Representação das estruturas cristalinas da (a) pirita, (b) arsenopirita e (c) calcopirita em suas respectivas células unitárias com a representação das geometrias dos sítios metálicos

atômica não é trivial quando se trata de interfaces sólido-líquido. As reações ácido-base na interface mineral-solução aquosa são influenciadas pelos defeitos (vacâncias, inserções e impurezas) de superfície, pelo potencial redox, pela força iônica da solução aquosa, pelo pH do meio, temperatura e planos de clivagem. A água certamente tem a capacidade de modificar a natureza química da superfície de um mineral. Por exemplo, a pirita expõe íons Fe^{2+} coordenativamente insaturados quando clivada. Esses íons são ácidos de Lewis que, na presença de moléculas de água, bases de Lewis, se coordenam formando espécies $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}_2$ na superfície. Não obstante a complexidade do sistema, modelos simplificados têm demonstrado serem suficientes para revelar a natureza química da interface e permitir a interpretação inequívoca de dados experimentais. A Figura 3 mostra qual é a visão microscópica da interface sólido-solução aquosa. Os íons solvatados são ácidos de Brønsted e formam diferentes espécies químicas, a superfície tem diferentes sítios de adsorção, a rede de ligações de hidrogênio estabilizam a superfície com a primeira camada de solvatação. Todo este modelo é dinâmico, em um equilíbrio complexo e delicado, com formação e quebra de ligações químicas.

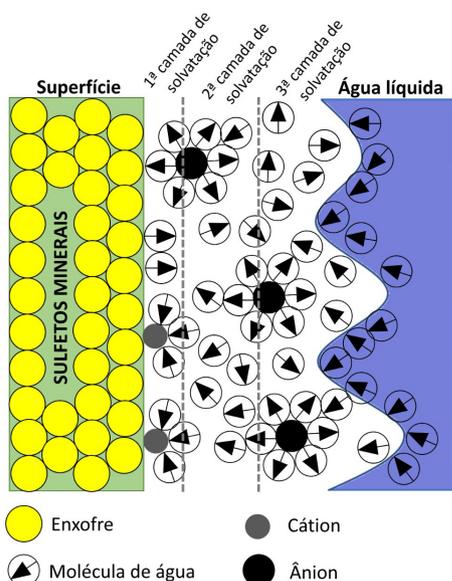


Figura 3. Esquema representativo da solvatação de íons na interface sólido-líquido de um sistema. A representação não tem compromisso com a disposição cristalográfica dos átomos, tendo apenas a intenção de demonstrar a complexidade do ambiente químico real (Adaptado da referência⁶⁶)

Neste delicado equilíbrio, a estrutura eletrônica e a densidade de carga devem estar bem descritas. A simulação computacional deve ser feita a partir da superfície de Born-Oppenheimer calculada por métodos quânticos como a DFT. Apesar da precisão e do menor custo computacional, a DFT leva a equações demasiadamente complexas para permitir que um modelo desta magnitude seja realizado.

Por isso, modelos simplificados são geralmente utilizados em que os efeitos do pH são levados em conta a partir da especiação química, e moléculas de água

envolvidas no mecanismo de reação são colocadas na superfície juntamente com o reagente de interesse.

Na oxidação das piritas, a primeira etapa a ser considerada é a adsorção de água e de oxigênio. A Tabela 1 apresenta as energias de adsorção de água e oxigênio estimadas a partir de cálculos teóricos. A energia de adsorção foi estimada a partir da Equação (5).

$$E_{ads}^X = E_{Surf} + E^X - E_{Surf+X}^X \quad (X = \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{O}_2) \quad (5)$$

onde E_{ads}^X , E_{Surf} , E^X e E_{Surf+X}^X correspondem a energia de adsorção, a energia da superfície (modelo de *slab*), da energia do adsorvente e a energia do adsorvente adsorvido sobre a superfície, respectivamente. Quimicamente, o processo de adsorção está descrito como $surf \dots X(s) \rightarrow surf(s) + X$ de modo que, seguindo essa convenção, valores positivos da energia de adsorção indicam um processo favorável, enquanto valores negativos indicam que o processo não é favorável.

A água pode ser adsorvida de forma molecular ou dissociativa. Na forma dissociativa, os íons OH^- e H^+ ligam-se em sítios distintos do sulfeto mineral. Esse tipo de adsorção é energeticamente favorável em óxidos minerais como hematita e goethita.⁶⁷ No entanto, em sulfetos, o balanço energético não deve ser favorável, pois uma ligação forte H-O, na água, será substituída por uma ligação H-S, no sulfeto mineral.⁶⁸

Os dados indicam que os sulfetos minerais preferem que água seja adsorvida molecularmente com energia de adsorção de 12 e 10 kcal mol⁻¹ para a pirita e arsenopirita, respectivamente. O mecanismo dissociativo é pelo menos 14 kcal mol⁻¹ menos estável. A calcopirita apresenta energia de adsorção estimada em 22,8 kcal mol⁻¹, cerca de 10 kcal mol⁻¹ mais estável que os valores encontrados para a pirita ou arsenopirita. A presença de sítios de Fe^{3+} na superfície da calcopirita explica este maior valor, se comparado com a pirita e arsenopirita, que apresentam sítios de Fe^{2+} na superfície. Além disso, a calcopirita é o único sulfeto que a adsorção de água na forma dissociada é também favorecida. Este resultado é completamente diferente dos óxidos em que a água é adsorvida preferencialmente na forma dissociada. No caso da hematita, o valor estimado para a adsorção de água é 24,8 kcal mol⁻¹, semelhante ao da calcopirita.⁶⁷

Em relação ao oxigênio molecular, O_2 , a adsorção é prevista ser pelo mecanismo dissociativo para todos os sulfetos. A adsorção molecular é cerca de pelo menos 24 kcal mol⁻¹ mais alto em energia. O mecanismo dissociativo segue caminhos diferentes nas superfícies. No caso da arsenopirita, a molécula se dissocia e ocupa um sítio em ponte entre o Fe^{2+} e o As, levando a sua oxidação para Fe^{3+} e As^{1-} . No caso da pirita, cada átomo de oxigênio adsorve no sítio de Fe^{2+} da superfície, na ausência de água, para formar a espécie Fe^{4+} .⁷¹ No caso da calcopirita, a molécula de O_2 é adsorvida no átomo de Fe^{3+} na forma paralela e, em seguida, se dissocia.

Tabela 1. Energias de adsorção (ΔE_{ads}^*), em kcal mol⁻¹, referentes às adsorções de H₂O e O₂ nas superfícies dos sulfetos minerais pelos mecanismos molecular e dissociativo

Sulfeto mineral	Superfície	ΔE_{ads}^*		ΔE_{ads}^*	
		Mecanismo molecular		Mecanismo dissociativo	
		H ₂ O	O ₂	H ₂ O	O ₂
Pirita ^{69,70}	(100)	12,9	16,3	-19,41	40,2
Arsenopirita ^{71,72}	(001)	10,8	16,6	-4,8	59,1
Calcopirita ^{73,74}	(001)	22,8	45,25	8	92,75

* Valores positivos indicam que a adsorção é favorável, enquanto valores negativos indicam que a adsorção não é favorável.

Os processos de oxidação das piritas pelo oxigênio na presença de água se iniciam após a sua adsorção. Embora a pirita, arsenopirita e calcopirita sejam da mesma classe de minerais, espera-se que o mecanismo de oxidação seja diferente devido à topologia da superfície e a forma como as espécies água e oxigênio se adsorvem na superfície.

5. Mecanismo de Oxidação dos Sulfetos Minerais

Os processos oxidativos envolvendo sulfetos minerais são complexos. A química do enxofre é substancialmente mais ampla do que a do oxigênio. Sua maior polarizabilidade e a presença de orbitais *d* de energia relativamente baixa permite a formação de diversas espécies de enxofre. Na sua forma elementar, por exemplo, o enxofre pode ser encontrado na forma de anéis de diferentes tamanhos.⁷⁵ Espécies como S_n²⁻, S⁰, SO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻ e outras espécies semelhantes são frequentemente formadas na oxidação de sulfetos minerais.⁷⁶ Na oxidação da calcopirita, por exemplo, Harmer e colaboradores, usando técnica de espectroscopia de massas com detector por tempo de voo conseguiram identificar a formação de polissulfetos, enxofre elementar e sulfatos.⁷⁷ Na presença de bactérias, na qual o processo oxidativo ocorre com a utilização de toda a maquinaria enzimática do microrganismo, espécies inclusive mais complexas como S⁰, S₃O₆²⁻, S₄O₆²⁻, S₅O₆²⁻ e S₆O₆²⁻ já foram observadas.⁷⁸

Devido a sua presença na crosta, bem como o potencial de aplicação na forma de materiais para a indústria de eletrônicos, compreender o processo de oxidação de sulfetos minerais é fundamental para o seu controle e mitigação dos impactos ambientais. Diversas técnicas são empregadas no estudo da oxidação dos sulfetos minerais, contudo a modelagem computacional combinada com técnicas espectroscópicas consegue dar uma visão molecular única de todo o processo.

A pirita é o sulfeto mineral cujo processo oxidativo é mais investigado, principalmente por ser o sulfeto mais comum e por causa do impacto ambiental que a DAM pode gerar. Diversas observações experimentais trazem uma visão molecular de algumas etapas do processo de oxidação.⁷⁹⁻⁸⁴ Por exemplo, a presença de oxigênio molecular é fundamental para a formação de sulfatos a partir da oxidação da pirita. Contudo, caso não haja umidade, esse sulfato é

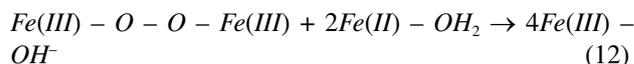
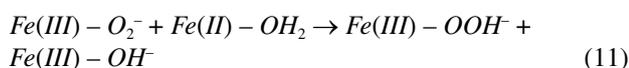
formado muito lentamente.⁸⁴ Na presença de oxigênio e água, as taxas de oxidação são mais elevadas, resultando na formação de sulfatos e outras espécies aniônicas como OOH⁻, OH⁻ e O₂. Experimentos envolvendo H₂¹⁸O sugerem que a maior parte dos átomos de oxigênio que formam o sulfato, a partir da oxidação dos átomos de enxofre da pirita são originários de moléculas de água.⁸⁵⁻⁸⁸ A partir destas informações, são propostos mecanismos que expliquem todas as observações.

Sit *et al.*, utilizando cálculos DFT com condições periódicas de contorno e ondas planas, propuseram um mecanismo detalhado de como o enxofre da pirita é oxidado a sulfato.⁸² Os cálculos computacionais são uma ferramenta poderosa na elucidação de mecanismos de reação, pois permitem uma análise ao nível atômico muitas vezes difícil de ser obtido experimentalmente. Além disso, eles colaboram na interpretação acurada e inequívoca das observações experimentais. Técnicas experimentais típicas para análises de superfícies como XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), XANES (*X-ray absorption near edge spectroscopy*), EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*), XES (*X-ray emission spectroscopy*), entre outras, não se limitam a poucas camadas atômicas, onde, de fato, a reação química ocorre.

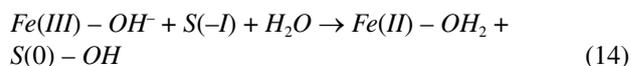
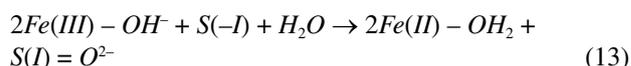
No mecanismo proposto por Sit *et al.*,⁸² esquematizado na Figura 4, inicialmente uma molécula de oxigênio se adsorve em átomo de ferro na superfície da pirita. A adsorção ocorre de modo que cada átomo de oxigênio se liga a um átomo de Fe e, posteriormente, ocorre a quebra da ligação O = O, formando dois grupos ferril-oxo, Fe = O, na superfície da pirita. As análises de comprimento de ligação bem como de carga nesses átomos sugerem que esse ferro tem NOx +4 e o oxigênio -2. Os cálculos sugerem uma barreira de ativação de apenas 6,1 kcal mol⁻¹ e um processo espontâneo com $\Delta G = -26,2$ kcal mol⁻¹. Na etapa seguinte, uma molécula de água transfere um próton para cada oxigênio do grupo ferril-oxo, formando ferril-hidróxido, Fe – OH, e o oxigênio se liga a um grupo S₂²⁻ na superfície da pirita. Na terceira etapa, uma molécula de água, de forma semelhante, transfere um próton para cada grupo ferril-hidróxido formando grupos Fe – OH₂ e seu oxigênio migra para o mesmo átomo de enxofre onde o primeiro oxigênio havia ligado anteriormente. Em seguida, a ligação S – S do grupo dissulfeto é quebrada. Em uma quarta etapa, uma nova molécula de oxigênio

se adsorve na superfície da pirita, tendo a ligação O = O quebrada formando, novamente, grupo ferril-oxo. Na quinta etapa, uma terceira molécula de água transfere um próton para cada grupo Fe = O formando Fe – OH e o seu oxigênio se liga no mesmo átomo de enxofre onde dois átomos de oxigênio já estão ligados. Por fim, em uma sexta etapa, uma quarta molécula de água transfere seus prótons para o grupo ferril – hidróxido formando Fe – OH₂ e transfere o seu átomo de oxigênio para o átomo de enxofre que já contém outros três átomos de oxigênio. Com isso, o sulfato é formado e liberado na reação. As energias de ativação de cada uma dessas etapas foram calculadas e são inferiores a 25 kcal mol⁻¹ e apenas a etapa que envolve a quebra da ligação S – S mostrou-se endergônica. Contudo, o valor calculado é de apenas 0,5 kcal mol⁻¹, que é um valor inconclusivo, considerando o erro inerente ao método DFT.

Apesar desse mecanismo proposto por Sit *et al.*⁸² explicar bem a importância do oxigênio e da água, a presença de uma espécie de Fe⁴⁺, em meio aquoso, não é esperada, pois ela seria facilmente reduzida a Fe³⁺ com a concomitante oxidação da água. Além disso, o SO₂ formado após a terceira etapa poderia reagir com uma molécula de água formando H₂SO₃ que, em uma etapa posterior, seria oxidado a H₂SO₄ em uma solução aerada. Dos Santos *et al.* fizeram uma proposta alternativa para as primeiras etapas do mecanismo de oxidação da pirita a partir de cálculos DFT/ondas planas,⁸³ representada na Figura 5.⁹²



Nesse mecanismo, nomeado pelos autores como mecanismo **tipo I** (Equações 11 e 12), a molécula de O₂ tem papel fundamental de oxidar o íon Fe²⁺ a Fe³⁺ formando a espécie ligada Fe(III)-O₂⁻. Os autores mostraram que a molécula de água transfere um átomo de hidrogênio (H⁺) para essa espécie, resultando no grupo OOH⁻ (Equação 11), que já foi observado experimentalmente.⁸⁹ Além disso, as moléculas de oxigênio coordenadas em ponte também oxidam as espécies de Fe, as quais estão coordenadas e reagem com moléculas de água que estão ligadas a íons Fe²⁺, como descrito na Equação (12), resultando em grupos hidróxidos ligados a íons Fe³⁺. Como característica geral desse mecanismo **tipo I** está a oxidação das espécies de Fe²⁺, baixas energias de ativação e o consumo das moléculas de água coordenadas aos grupos Fe²⁺.



As espécies Fe³⁺ – OH⁻, formadas no mecanismo **tipo I** são consumidas no mecanismo **tipo II** (Equações 13 e 14), no qual reagem com moléculas de água, na presença de átomos de enxofre do grupo dissulfeto. Nessa reação, os grupos Fe²⁺ – OH₂ são restaurados e as espécies de enxofres são oxidadas, contudo os cálculos sugerem que são reações

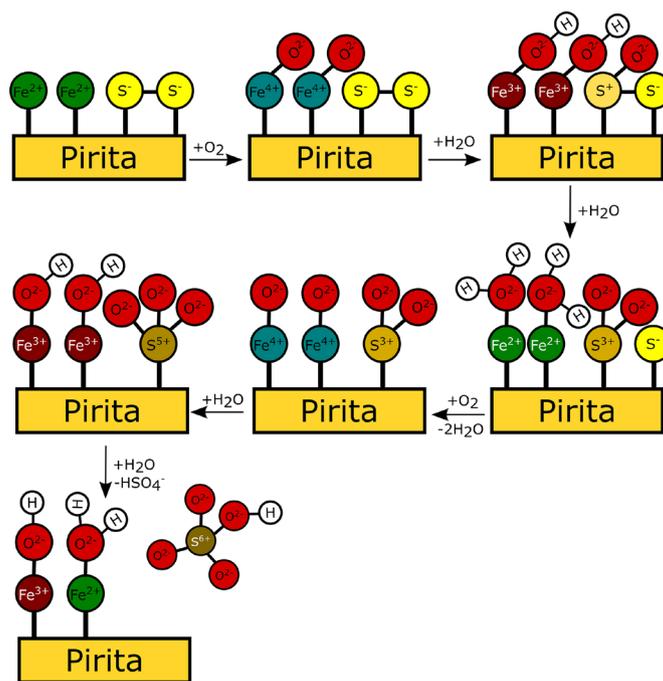


Figura 4. Esquema representativo das etapas do mecanismo de oxidação da pirita proposto por Sit *et al.*⁸² A representação não tem compromisso com a real disposição cristalográfica dos átomos, de modo que a intenção é apenas mostrar a evolução das espécies na superfície

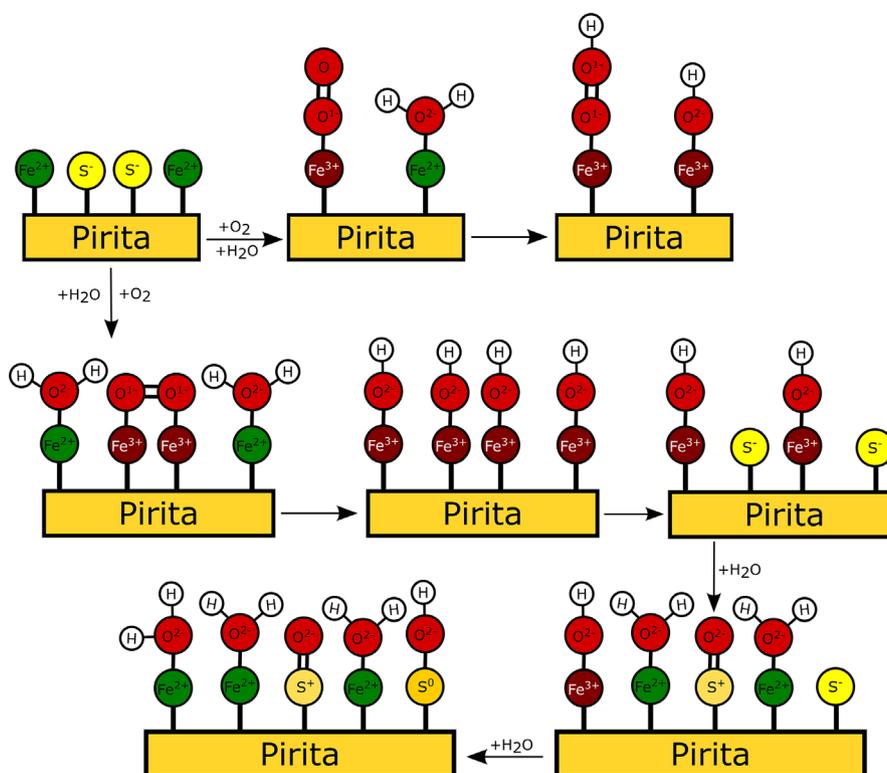
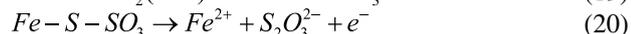
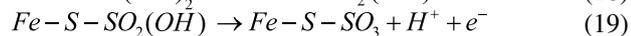
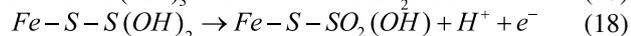
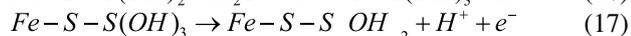
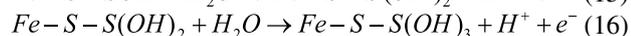
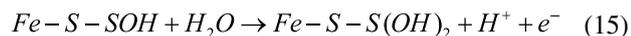


Figura 5. Esquema representativo das etapas do mecanismo de oxidação da pirita proposto por Dos Santos *et al.*⁸³ A representação não tem compromisso com a real disposição cristalográfica dos átomos, de modo que a intenção é apenas mostrar a evolução das espécies na superfície

que possuem barreiras de ativação mais altas. Um ponto bastante interessante desses mecanismos propostos por dos Santos *et al.*⁸³ em relação ao mecanismo proposto por Sit *et al.*⁸² é que o primeiro explica as primeiras etapas da reação sem precisar assumir que o ferro assumira o estado de oxidação +4 que, em meio aquoso, seria facilmente reduzido a +3. A presença de Fe^{3+} , Fe^{2+} e SO_4^{2-} em solução de pirita oxidada já foi experimentalmente reportada.^{88,90} Contudo, esse mecanismo não consegue explicar a formação de outras espécies oxidadas de enxofre que já foram detectadas experimentalmente.

Propostas mais antigas como a de Kelsall e colaboradores, de 1999, consideram que a oxidação da pirita na presença de moléculas de água,⁹¹ mostrado nas Equações (15 - 20), forma a espécie $S_2O_3^{2-}$ (Equação 20), tendo ela já sido detectada experimentalmente.⁷⁶

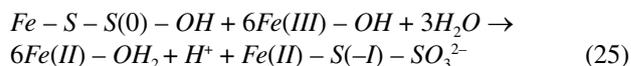
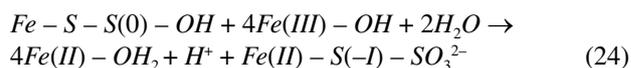
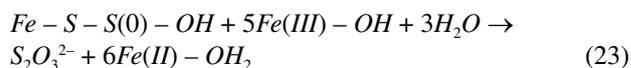


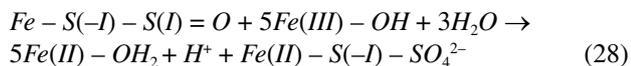
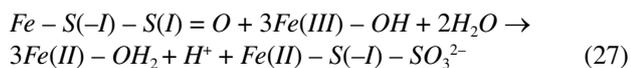
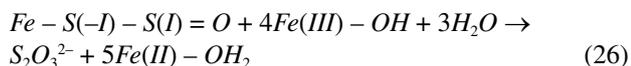
Nas propostas de mecanismo apresentadas, os átomos de oxigênio são oriundos de moléculas de água. No entanto, dados de marcação isotópica mostram que entre 12,5 e 25 % dos átomos de oxigênios do ânion sulfato são derivados

de moléculas de oxigênio. De acordo com Zhu *et al.*, esses átomos de oxigênio da molécula de oxigênio podem ser incorporados ao íon sulfato através de uma reação com o íon sulfito (Equação 21) ou tiosulfato (Equação 22).⁹²



Segundo esses autores, o sulfato, sulfito e tiosulfato podem ser formados na superfície da pirita a partir de reações da espécie $Fe-S-S(0)-OH$ e $Fe-S(-I)-(-I)=O$, existentes na superfície da pirita, com hidróxidos de Fe^{3+} , também presentes na superfície do mineral (Equações 23 - 28). Parte do sulfito e tiosulfato reagem com oxigênio, de acordo com as Equações (21 - 22), o que explica a incorporação de átomos de oxigênio oriundos do oxigênio molecular na estrutura de sulfato. Os autores chamaram esse mecanismo de **tipo III**.

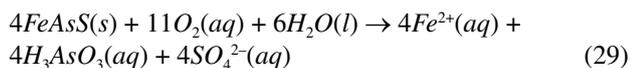




Como pode ser visto, os processos oxidativos envolvendo pirita são complexos. Temperatura, potencial eletroquímico e pH são alguns dos parâmetros físico-químicos que afetam oxidação e acabam orientando a espécie de enxofre formada.⁹³ Em condições aeróbias, a presença de espécies SO_4^{2-} , SO_3^{2-} e $S_2O_3^{2-}$ já foram observadas por meio de experimentos de XPS.⁷⁶ A presença de micro-organismos também afeta o mecanismo de oxidação da pirita e, por consequência, as espécies químicas formadas. Por exemplo, na presença da bactéria *Acidithiobacillus Ferrooxidans* as espécies S^0 , $S_2O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $S_5O_6^{2-}$ e $S_6O_6^{2-}$ foram observadas.⁷⁸

Se ainda há muito a ser compreendido acerca do mecanismo de oxidação da pirita, pode-se afirmar, sem sombra de dúvida, que apenas os primeiros passos foram dados no que diz respeito a outros sulfetos minerais presentes na crosta terrestre. A oxidação da arsenopirita,⁹⁴ por exemplo, é muito relevante. Esse mineral frequentemente é encontrado associado à pirita em regiões de mineração de ouro. Sua oxidação contribui para o processo de DAM e libera para o meio ambiente espécies de arsênio com alta toxicidade.

Por seu potencial tóxico, a oxidação do As na arsenopirita é um assunto de muita preocupação. Dados de XPS de amostras de arsenopiritas oxidadas quando expostas ao ar e a água destilada sugerem a evolução do As do estado de oxidação (-1) até (+5),⁹⁵ sendo que algumas dessas espécies tem existência muito curta para serem detectadas espectroscopicamente. De forma geral, a reação de oxidação da arsenopirita pode ser descrita pela equação (29).^{96,97}



Contudo, muitas questões continuam em aberto acerca do mecanismo de oxidação e há muitos detalhes a serem investigados.⁹⁸ Por exemplo, Buckley e Walker sugerem que Fe e As são liberados à solução quando arsenopirita é lixiviada por ácido.⁹⁸ Resultados semelhantes foram obtidos por Mikhlín *et al.*⁹⁹ Por sua vez, Richardson e Vaughan encontraram que enxofre é preferencialmente liberado e há formação de uma fase rica em ferro e arsênio.¹⁰⁰ Uma das grandes dificuldades de compreender os mecanismos de reação desses compostos é entender, de fato, o que é a superfície desses minerais. Quando clivada, em ambiente oxidante, a composição química da superfície pode ser alterada e isso pode afetar diretamente sua reatividade. No caso da arsenopirita, por exemplo, Corkhill *et al.*

observaram a formação de espécies $Fe^{3+} - OH$, $As^{3+} - O$ e $As^{5+} - O$ na superfície da mesma quando ela reage com ácido sulfúrico.¹⁰¹

Cálculos computacionais auxiliam a compreender alguns aspectos das etapas iniciais do mecanismo de oxidação da arsenopirita. Silva *et al.* usaram cálculos DFT e modelos periódicos para simular a superfície da arsenopirita e investigar algumas possíveis etapas das reações na superfície.¹⁰² A evolução das possíveis espécies formadas na superfície da arsenopirita está esquematizada na Figura 6.

A primeira etapa do mecanismo consiste na interação do oxigênio molecular com a superfície da arsenopirita. Ele se adsorve no mineral e se dissocia, ficando ligado, em ponte, entre átomos de Fe e As, que são oxidados a +3 e 0, respectivamente.¹⁰² Os cálculos mostram que esse processo tem uma barreira de ativação inferior a 5,0 kcal mol⁻¹, indicando que o processo é cineticamente viável, e termodinamicamente favorável, com energia de reação estimada em -52,9 kcal mol⁻¹. Uma molécula de água adsorve-se fisicamente à superfície da arsenopirita com uma energia de adsorção de apenas 1,2 kcal mol⁻¹ e transfere um dos seus hidrogênios para o átomo de oxigênio na superfície e o grupo OH⁻ formado liga-se ao átomo de As, formando a espécie As - OH, que foi detectada experimentalmente por Nesbitt *et al.*⁹⁵ Em uma etapa seguinte, de forma semelhante, uma segunda molécula de água se dissocia na superfície transferindo o hidrogênio para o grupo O que esteja na superfície e seu grupo OH⁻ se liga a outro átomo de As na superfície, oxidando o mesmo para As⁺. Na sequência, uma molécula de água se adsorve em um sítio de Fe²⁺ na superfície da arsenopirita, sendo essa energia de adsorção calculada em 22,6 kcal mol⁻¹. Essa molécula de água adsorvida transfere um próton para o grupo OH ligado a um átomo de Fe³⁺, formando uma molécula de água e reduzindo o metal a Fe²⁺, sendo que o íon ferro no qual a molécula de água originalmente se adsorveu é oxidado a Fe³⁺. Por fim, uma quarta molécula de água se dissocia na superfície da arsenopirita sendo que um hidrogênio migra para o grupo OH ligado a um Fe³⁺, que é reduzido a Fe²⁺ ao passo que o grupo OH⁻ liga-se a um As⁺ que é oxidado a As⁰. Todas as etapas avaliadas nesse mecanismo possuem barreira de ativação relativamente baixa e são termodinamicamente espontâneas. Esse mecanismo permite explicar as espécies químicas observadas experimentalmente.^{94,95,101,103}

Outro sulfeto mineral que também chamou muito a atenção nos últimos anos é a calcopirita. Diferentemente da pirita, cuja abundância na crosta faz com que sua oxidação seja um problema importante de ordem ambiental, no caso da calcopirita seu interesse é de ordem econômica e tecnológica. Esse mineral é a principal fonte de cobre do planeta, um metal estratégico para diversas aplicações tecnológicas.¹⁰⁴ Na rota hidrometalúrgica para extração de cobre, o minério é lixiviado com uma solução ácida de um oxidante, conhecido como agente lixiviante e o cobre é coletado em uma solução que depois é reduzida também por eletrólise. Alguns aspectos técnicos são levados em

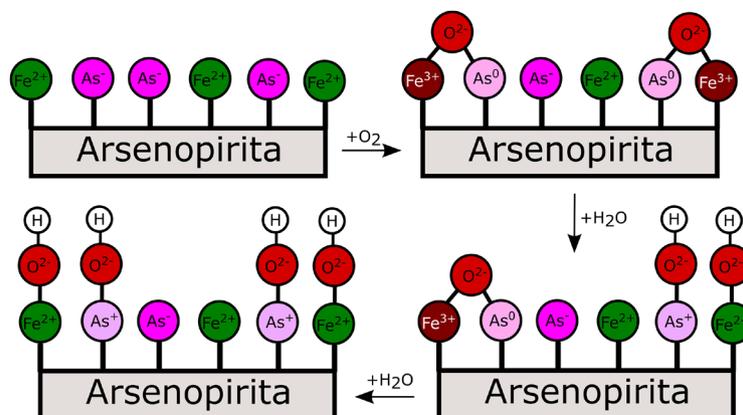
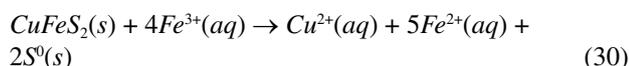


Figura 6. Representação esquemática das espécies químicas na superfície da arsenopirita de acordo com o mecanismo proposto por da Silva *et al.*¹⁰² A representação não tem compromisso com a real disposição cristalográfica dos átomos, de modo que a intenção é apenas mostrar a evolução das espécies na superfície

consideração nessa rota. Por exemplo, o agente lixiviante mais utilizado é sulfato de ferro(III),^{105,106} visto que é barato e deixa o processo todo mais viável do ponto de vista econômico. Utilizando esse agente lixiviante, a calcopirita é oxidada de acordo com a Equação (30).



Outros agentes lixivantes, como o ácido clorídrico, têm se mostrado mais eficientes, mas a sua utilização industrial está completamente descartada pois é um agente muito corrosivo e há o fato de se ligar facilmente para formar muitas espécies químicas. Estes dois fatos aumentam os custos de manutenção do maquinário industrial e de eliminação do cloreto nas etapas finais do processo.¹⁰⁷ A rota hidrometalúrgica tem como principal vantagem o fato de ser aplicável a minério de baixo teor de calcopirita, que são cada vez mais abundantes, e por permitirem um melhor controle dos resíduos gerados, o que é uma grande vantagem ambiental. Contudo, apesar das vantagens, a rota hidrometalúrgica de extração do cobre da calcopirita sofre de uma diminuição acentuada de sua taxa de reação após algumas horas e parte significativa do cobre não é extraído.^{108,109} Na literatura, comumente, usa-se o termo “passivação” da superfície da calcopirita. Isso significa que a superfície do mineral é modificada de modo que sua reatividade frente os agentes lixivantes diminui a ponto de impedir que a reação aconteça de forma prática. A natureza dessa superfície passivada ainda é desconhecida, mas o mais comum é atribuir a diminuição da taxa de lixiviação à formação de enxofre elementar recobrando a superfície das partículas do minério, formação de polissulfetos, formação de uma fase deficiente em metais mais estável e deposição de jarosita.^{77,105–121}

Esse é um caso muito claro no qual a ciência básica é fundamental para auxiliar na resolução de uma questão de ordem tecnológica. A solução do problema da passivação

da superfície da calcopirita e, por consequência, o desenvolvimento de uma rota hidrometalúrgica de fato efetiva e economicamente viável passa por compreender, ao nível fundamental, as reações que ocorrem entre esse mineral e as espécies mais importantes no seu meio reacional. Nesse sentido, o primeiro passo é compreender, o que é a superfície desse mineral.

A calcopirita é formada por metais e átomos de enxofre em ambientes tetraédricos sendo que a ligação S – S não existe, diferentemente do que ocorre na pirita, onde esses grupos estão presentes. Contudo, cálculos computacionais mostraram que quando o mineral é clivado expõem seus átomos de enxofre ocorre uma reconstrução da superfície com a formação de grupos dissulfetos (S_2^2-) e com a redução de átomos de Fe na segunda camada atômica para Fe^{2+} .^{122,123} A formação de dissulfetos na superfície da calcopirita já foi observada experimentalmente quando o mineral é clivado em condições de ultravácuo.¹¹⁸ Interessante mencionar que a formação de polissulfetos, frequentemente apontados como responsáveis pela passivação da calcopirita, não foi observada nos cálculos computacionais,¹²² contudo a presença de defeitos na superfície podem induzir a formação desses polissulfetos.^{124,125}

A interação da calcopirita com água¹²⁶ e ácidos sulfúrico e clorídrico¹²⁷ também já foram estudadas. Os resultados apontam que o íon Fe é o sítio ácido de Lewis mais forte e onde a molécula de água adsorve mais fortemente na superfície com uma energia de adsorção calculada em 22,8 kcal mol⁻¹. Nesse ponto, vale recordar que, os valores de energia de adsorção estão sendo reportados de acordo com a Equação 5, o que significa que valores positivos indicam que a adsorção é energeticamente favorável. Também foi investigado a dissociação da molécula de água em H^+ e OH^- na superfície da calcopirita. Os resultados apontam que apesar de espontânea, esse processo é menos favorável que a adsorção molecular e, portanto, não deve ocorrer.¹²⁶ O ácido sulfúrico, na forma de hidrogenossulfato, a espécie química predominante em pH abaixo de 2, adsorve-se na superfície

da calcopirita de forma bidentada binuclear com dois átomos de oxigênio coordenando-se a dois átomos de Fe,¹²⁷ mais fortemente do que a molécula de água com uma energia de adsorção de 34,0 kcal mol⁻¹. O ácido clorídrico, por sua vez, adsorve-se com energia de adsorção comparável a da água com valor estimado em 21,2 kcal mol⁻¹. Esses resultados permitem propor uma explicação para a observação experimental de que quando a lixiviação da calcopirita ocorre em meio clorídrico o enxofre elementar formado é mais poroso e, devido a isso, os efeitos da passivação da superfície são minimizados.¹⁰⁵ O fato da energia de adsorção da água e do ácido clorídrico serem comparáveis permite que haja uma troca entre essas espécies no sítio Fe na superfície da calcopirita. Essa dinâmica de troca prejudica o processo de nucleação do enxofre elementar, resultando em um sólido mais poroso. O hidrogenossulfato, HSO₄⁻, predominante em pH abaixo de 3, adsorve mais fortemente do que a água por cerca de 10 kcal mol⁻¹, de modo que sua troca com a molécula de água não deve ocorrer. Além disso, tem a questão entrópica relacionada à adsorção do hidrogenossulfato. Em meio aquoso, como a molécula de água é a mais abundante, é esperado que os sítios ácidos de Lewis da superfície da calcopirita estejam hidratados e de modo que a espécie presente na superfície seja Fe²⁺ – OH₂. Como o hidrogenossulfato se adsorve de forma bidentada binuclear, duas moléculas de água são liberadas para a sua coordenação a dois sítios de ferro distintos, o que faz com que haja um aumento na entropia do sistema e favoreça a adsorção dessa espécie.

A adsorção de oxigênio na superfície da calcopirita também foi investigada.^{68,125} Dados de XPS mostram a formação de espécies Fe – OOH na superfície da calcopirita, sugerindo que o papel do oxigênio molecular é fundamental.⁶⁸ Cálculos DFT utilizando modelos periódicos avaliaram dois cenários de uma adsorção dissociativa da molécula de O₂. Em uma primeira, a molécula liga a um único átomo de Fe e tem a ligação O = O quebrada e, em um segundo cenário, a molécula de O₂ liga-se ao átomo de Fe e S e depois tem a ligação quebrada formando espécies Fe – O e S – O na superfície da calcopirita. Os cálculos sugerem que apesar do segundo cenário ter uma barreira de ativação ligeiramente maior do que o primeiro, ele é termodinamicamente mais favorável por 52,8 kcal mol⁻¹. Um resultado interessante é que a dissociação da superfície da água na superfície perfeita da calcopirita não é favorecida. Isso é explicada pelo fato que do ponto de vista energético seria feita uma troca entre uma ligação forte O – H, por uma ligação fraca S – H. Na prática isso significa que a água não consegue oxidar a superfície da calcopirita. Contudo, com a dissociação de moléculas de O₂ na superfície da calcopirita, a dissociação de moléculas de água passa a ser favorecida. As barreiras de ativação do processo de transferência de próton da água para o grupo oxo adsorvido são muito pequenas e o processo é bastante exergônico.⁶⁸ Esse resultado mostra que o oxigênio molecular tem papel fundamental no processo oxidativo da calcopirita. A modelagem da interação de

íons Fe com a superfície da calcopirita,¹²⁸ bem como com espécies possivelmente responsáveis pelo processo da passivação já foram reportadas na literatura.¹²⁹ Contudo, seus resultados devem ser analisados com muito cuidado, visto que a especiação química das espécies de ferro^{130,131} não foi levada em consideração, o que pode levar a erros muito significativos.

Por fim, cabe uma reflexão acerca da dificuldade de se estudar experimentalmente os mecanismos de reação em superfícies em geral. Entre as técnicas utilizadas estão as espectroscopias baseadas na absorção e emissão de raios X como XANES, EXAFES, XES e XPS.¹³² Essas técnicas são específicas para um determinado elemento químico e muito sensíveis ao ambiente químico no qual ele está inserido. Dessa forma, informações acerca da coordenação e do NOX do elemento podem ser derivados, muitas vezes na comparação com situação envolvendo compostos padrão. Um detalhe importante acerca dessas técnicas é que o feixe de raio X incidente é capaz de penetrar no material algumas dezenas de Ångstrom, o que significa que várias camadas atômicas são irradiadas por aquele feixe. Por outro lado, uma reação química envolve os reagentes e os átomos que compõem as primeiras camadas atômicas da superfície. Assim, os sinais relativos aos átomos das primeiras camadas atômicas são difíceis de serem extraídos dos espectros, o que torna a análise experimental de reações muito complexas. Nesse contexto, os métodos de simulação computacional são uma ferramenta poderosa no sentido de permitirem uma análise ao nível molecular, muito difícil de ser extraída experimentalmente. Além disso, a simulações permitem compreender como alterações no ambiente químico do elemento, seja uma pequena mudança de posição, uma alteração no seu número de coordenação ou no seu estado de oxidação, afetam seu espectro.¹³³

6. Considerações Finais

Em um mundo cada vez mais tecnológico, a demanda por insumos básicos é cada vez maior e é tema de estratégia industrial dos países desenvolvidos.^{134,135} A mineração assume um papel preponderante para alavancar a indústria de alta tecnologia. O Brasil detém um extenso território, a sua dependência em relação ao subsolo estrangeiro, por exemplo, no provimento de insumos para fertilizantes é incômodo e representa uma vulnerabilidade para o agronegócio brasileiro.¹³⁶ A disponibilidade de matérias-primas críticas é essencial para se buscar o desenvolvimento de uma sociedade de baixo carbono, eficiente no uso da energia, sustentável e de economia competitiva.

O momento é oportuno para discutir no Brasil a relação entre a mineração e o meio ambiente, transição energética e mudança climática. Esforços no Brasil de estabelecer políticas públicas para o setor são escassos¹³⁷ e ainda carece de uma concertação entre governo, sociedade, indústria e academia.

Não obstante carecermos no Brasil de uma política ostensiva para o desenvolvimento sustentável da mineração, as universidades e instituições de pesquisa tem dado as suas contribuições. O entendimento dos mecanismos que envolvem os processos complexos relacionados ao meio ambiente e a mineração oferecem os caminhos para desenharmos uma economia mais sustentável e circular.

Neste artigo, mostramos como um fenômeno geoquímico com grande impacto ambiental geralmente associado à mineração de metais de relevância econômica, como ouro, cobre, zinco e níquel ainda é pouco conhecido em seus fundamentos químicos ao nível molecular. Os processos químicos que ocorrem na interface mineral – solução aquosa são ainda pouco conhecidos, dificultando a sua predição e controle.¹³⁸ A compreensão da interface mineral/água nas condições ambientais é um grande desafio. Os estudos seja *in silico* ou experimental são realizados em superfícies com estrutura e composição bem definidas e em condições controladas. Estes estudos não permitem termos uma visão clara das interfaces reais como as encontradas no meio ambiente. Os esforços no entendimento destes processos envolvem trabalho interdisciplinar com a participação de engenheiros, geólogos, biólogos, químicos e físicos. Há ainda muitos processos que não são compreendidos e, certamente, a partir do entendimento dos fundamentos químicos envolvidos nestes processos um espaço enorme surgirá para tornar mais eficientes os processos existentes, desenvolver novos processos químicos mais sustentáveis, diminuir os rejeitos gerados levando desenvolvimento social para o país.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro ao longo dos últimos 20 anos do Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Nós agradecemos particularmente ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia – INCT-ACQUA e a RENOVAMin (FAPEMIG Proc. RED-00102-16) e CNPq (Proc. 427271/2018-5 e 308390/2018-0) pelo financiamento dos projetos relacionados a mineração.

Referências Bibliográficas

1. Dold, B.; Sourcing of critical elements and industrial minerals from mine waste – The final evolutionary step back to sustainability of humankind? *Journal of Geochemical Exploration* **2020**, *219*, 106638 [Crossref]
2. Dold, B.; Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration* **2017**, *172*, 120. [Crossref]
3. Ribeiro, A. P.; Ruiz, M. S.; Cortese, T. T. P.; Silva, L. F. da; Aranha, S.; Zei, M. L. F.; Mediação de Conflitos Socioambientais no Paraná: Mineração e Impactos à Saúde Pública. *Revista Brasileira de Gestão Urbana* **2021**, *13*, e2020031. [Crossref]
4. Saes, B. M.; Bene, D. del; Neyra, R.; Wagner, L.; Martínez-Alier, J.; Environmental justice and corporate social irresponsibility: the case of the mining company Vale S.A. *Ambiente & Sociedade* **2021**, *24*, e0014 [Crossref]
5. Owen, J. R.; Kemp, D.; Social licence and mining: A critical perspective. *Resources Policy* **2013**, *38*, 29. [Crossref]
6. Sítio da *United States Geological Survey* (UCGS). Mineral Commodity Summaries-2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3133/mcs2022>>. Acesso em: 23 março 2022.
7. Plano Nacional de Mineração 2030. Sítio da Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do Ministério das Minas e Energia. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/destaques-do-setor-de-energia/plano-nacional-de-mineracao-2030>>. Acesso em: 23 março 2022.
8. Sítio The International Year of Basic Sciences for Sustainable Development - UNESCO. Disponível em: <<https://www.iybssd2022.org/en/home/>>. Acesso em: 23 março 2022.
9. Park, I.; Tabelin, C. B.; Jeon, S.; Li, X.; Seno, K.; Ito, M.; Hiroyoshi, N.; A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere* **2019**, *219*, 588. [Crossref] [PubMed]
10. Ódri, Á.; Becker, M.; Broadhurst, J.; Harrison, S.; Edraki, M.; Stable Isotope Imprints during Pyrite Leaching: Implications for Acid Rock Drainage Characterization. *Minerals* **2020**, *10*, 982. [Crossref]
11. Chandra, A. P.; Gerson, A. R.; The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports* **2010**, *65*, 293. [Crossref]
12. Duarte, H. A.; Índices de reatividade química a partir da teoria o funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova* **2001**, *24*, 501. [Crossref]
13. Duarte, H. A.; Rocha, W. R.; Em Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular; Morgon, N. H.; Coutinho, K., eds.; Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007, cap. 3.
14. Duarte, H. A.; dos Santos, E. C.; de Mendonça Silva, J. C.; de Lima, G. F.; de Abreu, H. A.; Em Chemical Modeling: Specialist Periodical Reports (SPR); Springborg, M.; Joswig, J.-O., eds.; RSC Publishing: London, 2018, cap. 6. [Crossref]
15. Fernández-Rubio, R.; Mine waters. *Environmental Science and Technology* **1981**, *15*, 608. [Crossref]
16. Sulonen, M. L. K.; Baeza, J. A.; Gabriel, D.; Guisasaola, A.; Optimisation of the operational parameters for a comprehensive bioelectrochemical treatment of acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *409*, 124944. [Crossref]
17. Ighalo, J. O.; Kurniawan, S. B.; Iwuozor, K. O.; Aniagor, C. O.; Ajala, O. J.; Oba, S. N.; Iwuchukwu, F. U.; Ahmadi, S.; Igwegbe, C. A.; A review of treatment technologies for the mitigation of the toxic environmental effects of acid mine drainage (AMD). *Process Safety and Environmental Protection* **2022**, *157*, 37. [Crossref]

18. Parbhakar-Fox, A.; Lottermoser, B. G.; A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals Engineering* **2015**, *82*, 107. [[Crossref](#)]
19. de Mello, J. W. v.; Duarte, H. A.; Ladeira, A. C. Q.; Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. *Química Nova na Escola* **2014**, *8*, 24. [[Link](#)]
20. Furniss, G.; Hinman, N. W.; Doyle, G. A.; Runnells, D. D.; Radiocarbon-dated ferricrete provides a record of natural acid rock drainage and paleoclimatic changes. *Environmental Geology* **1999**, *37*, 102. [[Crossref](#)]
21. Aguiar, A. O.; Andrade, L. H.; Ricci, B. C.; Pires, W. L.; Miranda, G. A.; Amaral, M. C. S.; Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: An evaluation of the main operational conditions. *Separation and Purification Technology* **2016**, *170*, 360. [[Crossref](#)]
22. Patel, A.; Enman, J.; Gulkova, A.; Guntoro, P. I.; Dutkiewicz, A.; Ghorbani, Y.; Rova, U.; Christakopoulos, P.; Matsakas, L.; Integrating biometallurgical recovery of metals with biogenic synthesis of nanoparticles. *Chemosphere* **2021**, *263*, 128306. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
23. Anawar, H. M.; Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. *Journal of Environmental Management* **2015**, *158*, 111. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
24. Kalin, M.; Fyson, A.; Wheeler, W. N.; The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. *Science of the Total Environment* **2006**, *366*, 395. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
25. Li, Y.; Li, W.; Xiao, Q.; Song, S.; Liu, Y.; Naidu, R.; Acid mine drainage remediation strategies: A review on migration and source controls. *Minerals and Metallurgical Processing* **2018**, *35*, 148. [[Crossref](#)]
26. Kefeni, K. K.; Msagati, T. A. M.; Mamba, B. B.; Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *151*, 475. [[Crossref](#)]
27. Tong, L.; Fan, R.; Yang, S.; Li, C.; Development and Status of the Treatment Technology for Acid Mine Drainage. *Mining, Metallurgy and Exploration* **2021**, *38*, 315. [[Crossref](#)]
28. Tabelin, C. B.; Igarashi, T.; Villacorte-Tabelin, M.; Park, I.; Opiso, E. M.; Ito, M.; Hiroyoshi, N.; Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Science of the Total Environment* **2018**, *645*, 1522. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
29. Rodríguez, Y.; Ballester, A.; Blázquez, M. L.; González, F.; Muñoz, J. A.; New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy* **2003**, *71*, 37. [[Crossref](#)]
30. Tomiyama, S.; Igarashi, T.; Tabelin, C. B.; Tangviroon, P.; Li, H.; Modeling of the groundwater flow system in excavated areas of an abandoned mine. *Journal of Contaminant Hydrology* **2020**, *230*, 103617. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
31. Amaral, M. C. S.; Grossi, L. B.; Ramos, R. L.; Ricci, B. C.; Andrade, L. H.; Integrated UF–NF–RO route for gold mining effluent treatment: From bench-scale to pilot-scale. *Desalination* **2018**, *440*, 111. [[Crossref](#)]
32. Kefeni, K. K.; Msagati, T. A. M.; Mamba, B. B.; Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *151*, 475. [[Crossref](#)]
33. Park, I.; Tabelin, C. B.; Jeon, S.; Li, X.; Seno, K.; Ito, M.; Hiroyoshi, N.; A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere* **2019**, *219*, 588. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
34. Caraballo, M. A.; Rötting, T. S.; Macías, F.; Nieto, J. M.; Ayora, C.; Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Applied Geochemistry* **2009**, *24*, 2301. [[Crossref](#)]
35. Abfertawan, M. S.; Palinggi, Y.; Handajani, M.; Pranoto, K.; Atmaja, A.; Evaluation of Non-Acid-Forming material layering for the prevention of acid mine drainage of pyrite and jarosite. *Heliyon* **2020**, *6*, e05590. [[Crossref](#)]
36. Lessard, F.; Bussière, B.; Côté, J.; Benzaazoua, M.; Boulanger-Martel, V.; Marcoux, L.; Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 2 desulphurized tailings as cover material. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *186*, 883. [[Crossref](#)]
37. You, G. X.; Yu, C. C.; Lu, Y.; Dang, Z.; Evaluation of the protective effect of polysiloxane coating on pyrite with electrochemical techniques. *Electrochimica Acta* **2013**, *93*, 65. [[Crossref](#)]
38. Jiang, C. L.; Wang, X. H.; Parekh, B. K.; Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation. *International Journal of Mineral Processing* **2000**, *58*, 305. [[Crossref](#)]
39. Diao, Z.; Shi, T.; Wang, S.; Huang, X.; Zhang, T.; Tang, Y.; Zhang, X.; Qiu, R.; Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage. *Water Research* **2013**, *47*, 4391. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
40. Park, I.; Tabelin, C. B.; Seno, K.; Jeon, S.; Ito, M.; Hiroyoshi, N.; Simultaneous suppression of acid mine drainage formation and arsenic release by Carrier-microencapsulation using aluminum-catecholate complexes. *Chemosphere* **2018**, *205*, 414. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
41. Murray, J.; Kirschbaum, A.; Dold, B.; Guimaraes, E. M.; Miner, E. P.; Jarosite versus soluble iron-sulfate formation and their role in acid mine drainage formation at the Pan de Azúcar Mine tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. *Minerals* **2014**, *4*, 477. [[Crossref](#)]
42. Iakovleva, E.; Mäkilä, E.; Salonen, J.; Sitarz, M.; Wang, S.; Sillanpää, M.; Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Ecological Engineering* **2015**, *81*, 30. [[Crossref](#)]
43. Craig, J. R.; Vokes, F. M.; Solberg, T. N.; Pyrite: physical and chemical textures. *Mineralium Deposita* **1998**, *34*, 82. [[Crossref](#)]
44. Vaughan, D. J.; *Sulfide Mineralogy and Geochemistry*, 1a. ed., The Mineralogical Society of America: Chantilly 2006.
45. Evangelou, V. P. (Bill); Zhang, Y. L.; A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **1995**, *25*, 141. [[Crossref](#)]

46. Akcil, A.; Koldas, S.; Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* **2006**, *14*, 1139. [[Crossref](#)]
47. Choi, H.; Seo, J. Y.; Uhm, Y. R.; Sun, G. M.; Kim, C. S.; Crystalline structure and magnetic properties of pyrite FeS₂. *AIP Advances* **2021**, *11*, 015131. [[Crossref](#)]
48. Favorov, V. A.; Krasnikov, V. I.; Sychugov, V. S.; Variations in semiconductor properties of pyrite and arsenopyrite and their determinants. *International Geology Review* **1974**, *16*, 385. [[Crossref](#)]
49. Abratis, P. K.; Patrick, R. A. D.; Vaughan, D. J.; Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing* **2004**, *74*, 41. [[Crossref](#)]
50. Corkhill, C. L.; Vaughan, D. J.; Arsenopyrite oxidation – A review. *Applied Geochemistry* **2009**, *24*, 2342. [[Crossref](#)]
51. Ciminelli, V. S. T.; Gasparon, M.; Ng, J. C.; Silva, G. C.; Caldeira, C. L.; Dietary arsenic exposure in Brazil: The contribution of rice and beans. *Chemosphere* **2017**, *168*, 996. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
52. Bindi, L.; MOELO, Y.; Leone, P.; Suchaud, M.; Stoichiometric arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Balue Quarry, Loire-Atlantique, France: crystal structure and Mossbauer study. *The Canadian Mineralogist* **2012**, *50*, 471. [[Crossref](#)]
53. Silva, J. C. M.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces – a DFT study. *RSC Advances* **2015**, *5*, 2013. [[Crossref](#)]
54. Almeida, C. M. V. B.; Giannetti, B. F.; Electrochemical study of arsenopyrite weathering. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 604. [[Crossref](#)]
55. Pearce, C. I.; Electrical and Magnetic Properties of Sulfides. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2006**, *61*, 127. [[Crossref](#)]
56. Morris, A. E.; Wadsley, M.; *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2a. ed., Elsevier: Amsterdã, 2001. [[Crossref](#)]
57. Schlesinger, M. E.; King, M. J.; Sole, K. C.; Davenport, W. G.; *Extractive Metallurgy of Copper*, 5a. ed., Elsevier: Amsterdã, **2011**, cap. 5. [[Crossref](#)]
58. Schlesinger, M. E.; King, M. J.; Sole, K. C.; Davenport, W. G.; *Extractive Metallurgy of Copper*, 5a. ed., Elsevier: Amsterdã, **2011**, cap. 15. [[Crossref](#)]
59. Knight, K. S.; Marshall, W. G.; Zochowski, S. W.; The low-temperature and high-pressure thermoelastic and structural properties of chalcopyrite, CuFeS₂. *The Canadian Mineralogist* **2011**, *49*, 1015. [[Crossref](#)]
60. McMillan, R. S.; MacKinnon, D. J.; Dutrizac, J. E.; Anodic dissolution of n-type and p-type chalcopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry* **1982**, *12*, 743. [[Crossref](#)]
61. Li, Y.; Kawashima, N.; Li, J.; Chandra, A. P.; Gerson, A. R.; A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in Colloid and Interface Science* **2013**, *197–198*, 1. [[Crossref](#)]
62. Conejeros, S.; Alemany, P.; Llanell, M.; Moreira, I. de P. R.; Sánchez, V.; Llanos, J.; Electronic Structure and Magnetic Properties of CuFeS₂. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 4840. [[Crossref](#)]
63. Duarte, H. A.; Água - Uma Visão integrada. *Química Nova na Escola* **2014**, *4*. [[Link](#)]
64. Pettersson, L. G. M.; Henschman, R. H.; Nilsson, A.; Water - The Most Anomalous Liquid. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 7459. [[Crossref](#)]
65. Gallo, P.; Amann-Winkel, K.; Angell, C. A.; Anisimov, M. A.; Caupin, F.; Chakravarty, C.; Lascaris, E.; Loerting, T.; Panagiotopoulos, A. Z.; Russo, J.; Xu, L.; Pettersson, L. G. M.; Water: A Tale of Two Liquids. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 7463. [[Crossref](#)]
66. Brown, Jr., G. E.; Calas, G.; Mineral-Aqueous Solution Interfaces and Their Impact on the Environment. *Geochemical Perspectives* **2013**, *1*, 483. [[Crossref](#)]
67. Guimaraes, W. G.; de Lima, G. F.; Duarte, H. A.; Comparative DFT study of the oxy(hydr)oxides of iron and aluminum – structural, electronic and surface properties. *Surface Science* **2021**, *708*, 121821. [[Crossref](#)]
68. Xiong, X.; Hua, X.; Zheng, Y.; Lu, X.; Li, S.; Cheng, H.; Xu, Q.; Oxidation mechanism of chalcopyrite revealed by X-ray photoelectron spectroscopy and first principles studies. *Applied Surface Science* **2018**, *427*, 233. [[Crossref](#)]
69. dos Santos, E. C.; de Mendonça Silva, J. C.; Duarte, H. A.; Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 2760. [[Crossref](#)]
70. Stirling, A.; Bernasconi, M.; Parrinello, M.; Ab initio simulation of water interaction with the (100) surface of pyrite. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 8917. [[Crossref](#)]
71. Dos Santos, E. C.; de Mendonça Silva, J. C.; Duarte, H. A.; Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 2760. [[Crossref](#)]
72. Silva, J. C. M.; dos Santos, E. C.; de Oliveira, A.; Heine, T.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Adsorption of water, sulfates and chloride on arsenopyrite surface. *Applied Surface Science* **2018**, *434*, 389. [[Crossref](#)]
73. Silva, J. C. M.; dos Santos, E. C.; Heine, T.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Oxidation Mechanism of Arsenopyrite in the Presence of Water. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 26887. [[Crossref](#)]
74. de Lima, G. F.; de Oliveira, C.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Water Adsorption on the Reconstructed (001) Chalcopyrite Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 10709. [[Crossref](#)]
75. Wei, Z.; Li, Y.; Gao, H.; Zhu, Y.; Qian, G.; Yao, J.; New insights into the surface relaxation and oxidation of chalcopyrite exposed to O₂ and H₂O: A first-principles DFT study. *Applied Surface Science* **2019**, *492*, 89. [[Crossref](#)]
76. Meyer, B.; Elemental Sulfur. *Chemical Reviews* **1976**, *76*, 367. [[Crossref](#)]
77. Descostes, M.; Mercier, F.; Thomat, 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 pyrite in a carbonate medium. *Applied Surface Science* **2000**, *165*, 288. [[Crossref](#)]

78. Harmer, S. L.; Thomas, J. E.; Fornasiero, D.; Gerson, A. R.; The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 4392. [Crossref]
79. Tu, Z.; Guo, C.; Zhang, T.; Lu, G.; Wan, J.; Liao, C.; Dang, Z.; Investigation of intermediate sulfur species during pyrite oxidation in the presence and absence of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* **2017**, *167*, 58. [Crossref]
80. Stirling, A.; Bernasconi, M.; Parrinello, M.; Defective pyrite (100) surface: An ab initio study. *Physical Review B* **2007**, *75*, 165406. [Crossref]
81. Stirling, A.; Bernasconi, M.; Parrinello, M.; Ab initio simulation of H₂S adsorption on the (100) surface of pyrite. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 4934. [Crossref]
82. Stirling, A.; Bernasconi, M.; Parrinello, M.; Ab initio simulation of water interaction with the (100) surface of pyrite. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 8917. [Crossref]
83. Sit, P. H.-L.; Cohen, M. H.; Selloni, A.; Interaction of Oxygen and Water with the (100) Surface of Pyrite: Mechanism of Sulfur Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 2409. [Crossref]
84. dos Santos, E. C.; de Mendonça Silva, J. C.; Duarte, H. A.; Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 2760. [Crossref]
85. Taylor, B. E.; Wheeler, M. C.; Nordstrom, D. K.; Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1984**, *48*, 2669. [Crossref]
86. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, *71*, 3796. [Crossref]
87. 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. *Environmental Science and Technology* **2004**, *38*, 5604. [Crossref] [PubMed]
88. Usher, C. R.; Paul, K. W.; Narayansamy, J.; Kubicki, J. D.; Sparks, D. L.; Schoonen, M. A. A.; Strongin, D. R.; Mechanistic aspects of pyrite oxidation in an oxidizing gaseous environment: An in situ HATR-IR isotope study. *Environmental Science and Technology* **2005**, *39*, 7576. [Crossref] [PubMed]
89. Nesbitt, H. W.; Muir, I. J.; X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1994**, *58*, 4667. [Crossref]
90. Taylor, B. E.; Wheeler, M. C.; Nordstrom, D. K.; Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1984**, *48*, 2669. [Crossref]
91. Taylor, B. E.; Wheeler, M. C.; Nordstrom, D. K.; Isotope composition of sulphate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. *Nature* **1984**, *308*, 538. [Crossref]
92. Kelsall, G. H.; Yin, Q.; Vaughan, D. J.; England, K. E. R.; Brandon, N. P.; Electrochemical oxidation of pyrite (FeS₂) in aqueous electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *471*, 116. [Crossref]
93. Zhu, J.; Xian, H.; Lin, X.; Tang, H.; Du, R.; Yang, Y.; Zhu, R.; Liang, X.; Wei, J.; Teng, H. H.; Teng, H. H.; He, H.; Surface structure-dependent pyrite oxidation in relatively dry and moist air: Implications for the reaction mechanism and sulfur evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2018**, *228*, 259. [Crossref]
94. Feng, J.; Tian, H.; Huang, Y.; Ding, Z.; Yin, Z.; Pyrite oxidation mechanism in aqueous medium. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2019**, *66*, 345. [Crossref]
95. Corkhill, C. L.; Vaughan, D. J.; Arsenopyrite oxidation - A review. *Applied Geochemistry* **2009**, *24*, 2342. [Crossref]
96. Nesbitt, H. W.; Muir, I. J.; Prarr, A. R.; Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1995**, *59*, 1773. [Crossref]
97. Walker, F. P.; Schreiber, M. E.; Rimstidt, J. D.; Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 1668. [Crossref]
98. Yu, Y.; Zhu, Y.; Gao, Z.; Gammons, C. H.; Li, D.; Rates of arsenopyrite oxidation by oxygen and Fe(III) at pH 1.8-12.6 and 15-45°C. *Environmental Science and Technology* **2007**, *41*, 6460. [Crossref] [PubMed]
99. Buckley, A. N.; Walker, G. W.; The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments. *Applied Surface Science* **1988**, *35*, 227. [Crossref]
100. Mikhlin, Y. L.; Romanchenko, A. S.; Asanov, I. P.; Oxidation of arsenopyrite and deposition of gold on the oxidized surfaces: A scanning probe microscopy, tunneling spectroscopy and XPS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 4874. [Crossref]
101. Richardson, S.; Vaughan, D. J.; Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineralogical Magazine* **1989**, *53*, 223. [Crossref]
102. Corkhill, C. L.; Wincott, P. L.; Lloyd, J. R.; Vaughan, D. J.; The oxidative dissolution of arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu₃AsS₄) by *Leptospirillum ferrooxidans*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, *72*, 5616. [Crossref]
103. Silva, J. C. M.; dos Santos, E. C.; Heine, T.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Oxidation Mechanism of Arsenopyrite in the Presence of Water. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 26887. [Crossref]
104. Schaufuss, A. G.; Nesbitt, H. W.; Scaini, M. J.; Hoechst, H.; Bancroft, M. G.; Szargan, R.; Reactivity of surface sites on fractured arsenopyrite (FeAsS) toward oxygen. *American Mineralogist* **2000**, *85*, 1754. [Crossref]
105. Davenport, W. G.; King, M.; Schlesinger, M.; Biwas, A. K.; Extractive Metallurgy of Copper, Pergamon: Oxford, 2002.
106. Cordoba, E. M.; Munoz, J. A.; Blazquez, M. L.; Gonzalez, F.; Ballester, A.; Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion. Part I: General Aspects. *Hydrometallurgy* **2008**, *93*, 81. [Crossref]
107. Dutrizac, J. E.; Elemental sulfur formation during the ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Canadian Metallurgical Quarterly* **1989**, *28*, 337. [Crossref]
108. Senanayake, G.; A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations. *Hydrometallurgy* **2009**, *98*, 21. [Crossref]

109. Klauber, C.; A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *International Journal of Mineral Processing* **2008**, *86*, 1. [[Crossref](#)]
110. Li, J.; Kawashima, N.; Kaplun, K.; Absolon, V. J.; Gerson, A. R.; Chalcopyrite leaching: The rate controlling factors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74*, 2881. [[Crossref](#)]
111. Nazari, G.; Asselin, E.; Morphology of chalcopyrite leaching in acidic ferric sulfate media. *Hydrometallurgy* **2009**, *96*, 183. [[Crossref](#)]
112. Cordoba, E. M.; Munoz, J. A.; Blazquez, M. L.; Gonzalez, F.; Ballester, A.; Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 degrees C. *Minerals Engineering* **2009**, *22*, 229. [[Crossref](#)]
113. Klauber, C.; Parker, A.; van Bronswijk, W.; Watling, H.; Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing* **2001**, *62*, 65. [[Crossref](#)]
114. Cordoba, E. M.; Munoz, J. A.; Blazquez, M. L.; Gonzalez, F.; Ballester, A.; Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy* **2008**, *93*, 88. [[Crossref](#)]
115. Cordoba, E. M.; Munoz, J. A.; Blazquez, M. L.; Gonzalez, F.; Ballester, A.; Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process. *Hydrometallurgy* **2008**, *93*, 97. [[Crossref](#)]
116. Acres, R. G.; Harmer, S. L.; Beattie, D. A.; Synchrotron XPS studies of solution exposed chalcopyrite, bornite, and heterogeneous chalcopyrite with bornite. *International Journal of Mineral Processing* **2010**, *94*, 43. [[Crossref](#)]
117. Parker, A.; Klauber, C.; Kougiannos, A.; Watling, H. R.; van Bronswijk, W.; An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* **2003**, *71*, 265. [[Crossref](#)]
118. Buckley, A. N.; Woods, R.; An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of chalcopyrite. *Australian Journal of Chemistry* **1984**, *37*, 2403. [[Crossref](#)]
119. Klauber, C.; Fracture-induced reconstruction of a chalcopyrite (CuFeS₂) surface. *Surface Interface Analysis* **2003**, *35*, 415. [[Crossref](#)]
120. Harmer, S. L.; Pratt, A. R.; Nesbitt, W. H.; Fleet, M. E.; Sulfur species at chalcopyrite (CuFeS₂) fracture surfaces. *American Mineralogist* **2004**, *89*, 1026. [[Crossref](#)]
121. Mikhlin, Y. L.; Tomashevich, Y. v.; Asanov, I. P.; Okotrub, A. v.; Varnek, V. A.; Vyalikh, D. V.; Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite (CuFeS₂) reacted in acidic solutions. *Applied Surface Science* **2004**, *225*, 395. [[Crossref](#)]
122. von Oertzen, G. U.; Harmer, S. L.; Skinner, W. M.; XPS and ab initio calculation of surface states of sulfide minerals: pyrite, chalcopyrite and molybdenite. *Molecular Simulation* **2006**, *32*, 1207. [[Crossref](#)]
123. de Oliveira, C.; de Lima, G. F.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces—A DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 6357. [[Crossref](#)]
124. de Oliveira, C.; Duarte, H. A.; Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed (001) surface of chalcopyrite: A DFT study. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 1319. [[Crossref](#)]
125. Mikhlin, Y.; Nasluzov, V.; Romanchenko, A.; Tomashevich, Y.; Shor, A.; Félix, R.; Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS₂): hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 2749. [[Crossref](#)]
126. Wei, Z.; Li, Y.; Gao, H.; Zhu, Y.; Qian, G.; Yao, J.; New insights into the surface relaxation and oxidation of chalcopyrite exposed to O₂ and H₂O: A first-principles DFT study. *Applied Surface Science* **2019**, *492*, 89. [[Crossref](#)]
127. de Lima, G. F.; de Oliveira, C.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Water adsorption on the reconstructed (001) chalcopyrite surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 10709. [[Crossref](#)]
128. de Lima, G. F.; de Oliveira, C.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Sulfuric and hydrochloric acid adsorption on the reconstructed sulfur terminated (001) chalcopyrite surface. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112*, 3216. [[Crossref](#)]
129. Nourmohamadi, H.; Esrafil, M. D.; Aghazadeh, V.; Interaction of ferric ion with (001)-S and (001)-M surfaces of chalcopyrite (M = Fe and Cu): Electrochemical insights from DFT calculations. *Applied Surface Science* **2019**, *495*, 30. [[Crossref](#)]
130. Nourmohamadi, H.; Esrafil, M. D.; Aghazadeh, V.; DFT study of ferric ion interaction with passive layer on chalcopyrite surface: Elemental sulfur, defective sulfur and replacement of M²⁺(M=Cu and Fe) ions. *Computational Condensed Matter* **2021**, *26*, e00536. [[Crossref](#)]
131. de Abreu, H. A.; Guimaraes, L.; Duarte, H. A.; Density-functional theory study of iron(III) hydrolysis in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 7713. [[Crossref](#)]
132. Guimaraes, L.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A.; Fe(II) hydrolysis in aqueous solution: A DFT study. *Chemical Physics* **2007**, *333*, 10. [[Crossref](#)]
133. Nilsson, A.; Applications of core level spectroscopy to adsorbates. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2002**, *126*, 3. [[Crossref](#)]
134. de Lima, G. F.; Duarte, H. A.; Pettersson, L. G. M.; X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy Calculations on Pristine and Modified Chalcopyrite Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 20200. [[Crossref](#)]
135. European Commission, Joint Research Centre, Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills: state of play on existing practices Publications Office, 2019. [[Crossref](#)]
136. European Commission; Directorate-General for Internal Market Entrepreneurship and SMEs; Bobba, S.; Claudiu, P.; Huygens, D.; Alves Dias, P.; Gawlik, B.; Tzimas, E.; Wittmer, D.; Nuss, P.; Grohol, M.; Saveyn, H.; Buraoui, F.; Orveillon, G.; Hámor, T.; Slavko, S.; Mathieux, F.; Gislev, M.; Torres De Matos, C.; Blengini, G.; Ardente, F.; Blagoeva, D.; Garbarino, E. Report on critical raw materials and the circular economy Publications Office, 2018. [[Crossref](#)]
137. Alves, F.; Uma dependência que incomoda. *Brazil Mineral* **2021**, *414*, 3. [[Link](#)]

138. Martin, A. R.; Plano de Ciência, Tecnologia e Inovação para Minerais Estratégicos 2018-2022, 2018. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Disponível em: <<https://antigo.mctic.gov.br/mctic/export/sites/institucional/tecnologia/tecnologiasSetoriais/Plano-de-Ciencia-Tecnologia-e-Inovacao-Para-Minerais-Estrategicos.pdf>>. Acesso em: 28 março 2022.
139. Brown, G. E. Jr.; Trainor, T. P.; Chaka, A. M.; Em Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces; Nilsson, A.; Pettersson, L. G. M.; Norskov, J. K., eds.; 2008a. ed., Elsevier: Amsterdam, 2008, cap. 7.