

AILTON GUILHERME RISSONI TOLEDO

Biolixiviação do minério de calcopirita pela perspectiva da
eletroquímica de semicondutores

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientadora: Profa. Dra. Denise Bevilaqua

Araraquara
2022

T649b Toledo, Ailton Guilherme Rissoni
Biolixiviação do minério de calcopirita pela perspectiva da eletroquímica de semicondutores / Ailton Guilherme Rissoni Toledo. -- Araraquara, 2022
151 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Denise Bevilaqua

1. Hidrometalurgia. 2. Lixiviação bacteriana. 3. Calcopirita. 4. Semicondutores. 5. Minérios. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Biolixiviação do minério de calcopirita pela perspectiva da eletroquímica de semicondutores".

AUTOR: AILTON GUILHERME RISSONI TOLEDO

ORIENTADORA: DENISE BEVILAQUA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Denise Bevilaqua:08134772803 Assinado de forma digital por Denise Bevilaqua:08134772803

Prof^a. Dr^a. DENISE BEVILAQUA (Participação Virtual)

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Dr. RUBERLAN GOMES DA SILVA (Participação Virtual)

Departamento de Projetos de Exploração e Minerais / Companhia Vale do Rio Doce - Vale S.A - Belo Horizonte

Prof. Dr. VERSIANE ALBIS LEÃO (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais / Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP - Ouro Preto

Prof. Dr. LUIS GONZAGA SANTOS SOBRAL (Participação Virtual)

Centro de Tecnologia Mineral - CETEM - Rio de Janeiro

Prof. Dr. CECILIO SADAQ FUGIVARA (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 14 de outubro de 2022

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Ailton Guilherme Rissoni Toledo

Nome em citações bibliográficas: Rissoni Toledo, A. G.; Rissoni, A. G. T.; Toledo, A. G. R.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Departamento de Bioquímica e Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 14800-060, SP, Brasil

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Bacharel em Química Tecnológica (2015), UNESP, campus Araraquara.

Mestre em Biotecnologia (2018), UNESP, campus Araraquara.

Doutorando em Química (2022), UNESP, campus Araraquara, com período de intercâmbio pelo programa Erasmus+ KA107 na Süleyman Demirel Üniversitesi entre 28/04/2022 – 05/09/2022.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos:

RISSONI TOLEDO, AILTON GUILHERME; TAYAR, SAMIR PRIOTO; ARENA, FABIANA ANTONIA; BENEDETTI, ASSIS VICENTE; BEVILAQUA, DENISE. New insights into oxidative-reductive leaching of chalcopyrite concentrate using a central composite factorial design. MINERALS ENGINEERING, v. 180, p. 107467, 2022.

RISSONI TOLEDO, AILTON GUILHERME; REYES ANDRADE, JAZMINA CAROLINA; PALMIERI, MAURICIO CESAR; BEVILAQUA, DENISE; POMBEIRO SPONCHIADO, SANDRA REGINA. Innovative method for encapsulating highly pigmented biomass from *Aspergillus nidulans* mutant for copper ions removal and recovery. PLoS One, v. 16, p. e0259315, 2021.

Patente:

RISSONI TOLEDO, A. G.; SPONCHIADO, S. R. P. ; PALMIERI, M. C. ; BEVILAQUA, D. ; ANDRADE, J. C. R. . ADSORVENTE ENCAPSULADO E MÉTODO DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM EF-LUENTES UTILIZANDO REFERIDO ADSORVENTE. 2018, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro:

BR1020180712608, título: "ADSORVENTE ENCAPSULADO E MÉTODO DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM EF-LUENTES UTILIZANDO REFERIDO ADSORVENTE" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 16/10/2018. Instituição(ões) financiadora(s): UNESP; CAPES.

Participação em eventos científicos

I Simpósio de Uso Sustentável de Rejeitos. 2019. (Simpósio).

XXVIII ENTMME - Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. BIOSOLUBILIZAÇÃO DE MINÉRIO CALCOPIRÍTICO UTILIZANDO MICRORGANISMOS EXTREMOFÍLICOS. 2019. (Encontro).

Congresso de Iniciação Científica da Unesp. DISSOLUÇÃO E DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO EM PROCESSO FENTON. 2014. (Congresso).

Congresso de Iniciação Científica da Unesp, realizado nos dias 20, 21 e 22 de outubro e 24 e 25 de novembro de 2020, na qualidade de Avaliador dos trabalhos apresentados (Congresso).

Outros trabalhos submetidos:

TOLEDO, A. G. R., BEVILAQUA, D., PANDA, S., AKCIL, A. Challenges and Insights into (bio)hydrometallurgical processing of sulphide minerals: A Comprehensive Review from the perspective of Semiconductor electrochemistry.

BEVILAQUA, D., TOLEDO, A. G. R., CROCCO, L. G., Peres, R. N., COSTA, R. B., BENEDETTI, A. V., TUOVINEN, O. H. Chalcopyrite dissolution: challenges. Biotechnological Innovations in the Mineral-Metal Industry. Springer.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Denise Bevilaqua pela confiança e amizade.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti, à Profa. Dra. Fabiana Antonia Arena, à Profa. Dra. Fernanda Zanolli Freitas, à Profa. Dra. Rachel Biancalana Costa, ao Prof. Dr. Ata Akcil e a todos os professores e funcionários do Instituto de Química da UNESP de Araraquara que contribuíram diretamente ou indiretamente com esse trabalho.

Aos colegas de trabalho do grupo pela colaboração e convivência.

À minha família.

Aos meus amigos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura e ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de Raios X.

“— Segundo Espinosa, esta árvore é livre. Tinha toda a liberdade de desenvolver todas as possibilidades que lhe eram inerentes. Mas, se se trata de uma macieira, não tem a possibilidade de produzir pêras ou ameixas. Passa-se exatamente o mesmo com os homens. Por exemplo, certas condições políticas podem pôr obstáculos ao nosso desenvolvimento e ao nosso crescimento pessoal. Circunstâncias exteriores podem constituir obstáculos. Só quando podemos desenvolver livremente as capacidades que possuímos é que vivemos como homens livres. Mas, apesar disso, somos dirigidos por aptidões interiores e condições exteriores tal como o jovem da Idade da Pedra na Renânia, o leão em África ou a macieira no pomar.” (GAARDER, 1995).

RESUMO

A crescente necessidade de cobre, o esgotamento dos recursos mundiais de jazidas de minério de alto teor e o acúmulo ininterrupto de resíduos de minério contendo metais comercialmente valiosos tendem a impulsionar o desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos. A hidrometalurgia designa processos mais sustentáveis e de baixo custo para obtenção de recursos metálicos a partir de sua (bio)lixiviação, em que há a possibilidade de processar minérios de baixo teor, substituindo a pirometalurgia. No entanto, a (bio)lixiviação em larga escala de minério de calcopirita, minério de cobre mais abundante disponível na natureza ($>70\%$), ainda não é viável economicamente. Muitos dos minerais de interesse são semicondutores, como a calcopirita, desse modo, entender sua natureza semicondutora em contato com uma solução eletrolítica é crucial para promover a eficiência e a aplicação da biohidrometalurgia em larga escala. No entanto, poucos trabalhos na área de (bio)lixiviação têm considerado a abordagem eletroquímica de semicondutores, em que uma efetiva (bio)lixiviação mineral depende do que ocorre na interface entre o semicondutor e uma solução eletrolítica, bem como em suas fases sólida e líquida. A fim de compreender os processos químicos entre a calcopirita e a solução eletrolítica, uma superfície de resposta capaz de descrever a extração de cobre com alta confiança estatística ($R^2 = 0,9973$) foi obtida usando um planejamento fatorial composto central. Os resultados evidenciaram que a lixiviação da calcopirita foi fortemente influenciada pelo potencial da solução, que foi função da razão $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$. A razão $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa} \approx 80$ permitiu uma faixa ótima de potencial de solução para a maior parte de duração do experimento, o que proporcionou uma extração de cobre de cerca de 91% em 28 dias do concentrado calcopirítico. Nos experimentos de biolixiviação, consórcios de microrganismos capazes de manter potenciais de solução mais baixos propiciaram recuperações de cobre de quase 90% em 129 dias do concentrado calcopirítico. Por sua vez, a lixiviação do minério de baixo teor obteve aproximadamente 63% de extração de cobre em 195 dias. Assim, os resultados experimentais, a teoria da eletroquímica de semicondutores juntamente com os potenciais de Nernst calculados das principais reações de oxidação-redução, indicaram que a recuperação do cobre foi regida por condições experimentais que favoreceram o aumento de concentração de portadores de carga majoritários na superfície da calcopirita. Foram elaborados modelos de (bio)lixiviação pela perspectiva da eletroquímica de semicondutores, que explicaram os resultados obtidos.

Palavras-chave: Hidrometalurgia; biolixiviação; calcopirita; eletroquímica de semicondutores, minério.

ABSTRACT

The increasing demand for copper, the depletion of the world's resources of high-grade ore deposits and the uninterrupted accumulation of ore residues containing commercially valuable metals tend to drive the development of hydrometallurgical processes. Hydrometallurgy designates more sustainable and low-cost processes for obtaining metallic resources from the (bio)leaching of ores, in which there is the possibility of processing low-grade ores, replacing pyrometallurgy. However, large-scale (bio)leaching of chalcopyrite ore, the most abundant copper ore available in nature (>70%), is still not economically viable. Many of the minerals of interest are semiconductors, such as chalcopyrite, so understanding its semiconducting nature in contact with an electrolyte solution is crucial to promote efficiency and the application of large-scale biohydrometallurgy. However, few works in the field of (bio)leaching have considered the electrochemical approach of semiconductors, in which an effective mineral (bio)leaching depends on what happens at the interface between the semiconductor and an electrolyte solution, as well as in its solid and liquid phases. In order to understand the chemical processes between chalcopyrite and the electrolyte solution, a response surface capable of describing copper extraction with high statistical confidence ($R^2 = 0.9973$) was obtained using a central composite factorial design. The results showed that the leaching of chalcopyrite was strongly influenced by the solution potential, which was a function of the $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{pulp}}$ ratio. The $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{pulp}} \approx 80$ ratio allowed an optimal range of solution potential for most of the duration of the experiment, which provided a copper extraction of about 91% in 28 days from the chalcopyrite concentrate. In the bioleaching experiments, consortia of microorganisms capable of maintaining lower solution potentials provided copper recoveries of almost 90% in 129 days of the chalcopyrite concentrate. In turn, the leaching of low-grade ore obtained approximately 63% of copper extraction in 195 days. Thus, the experimental results, the theory of semiconductor electrochemistry together with the Nernst potentials calculated from the main oxidation-reduction reactions, indicated that copper recovery was governed by experimental conditions that favored an increase in the concentration of majority charge carriers in the chalcopyrite surface. Models of (bio)leaching were elaborated from the perspective of semiconductor electrochemistry, which explained the results obtained.

Keywords: Hydrometallurgy; bioleaching; chalcopyrite; semiconductor electrochemistry.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Balanço produção e consumo de cobre metálico no Brasil.	15
Figura 2 -	Representação esquemática de uma pilha de biomineração para biolixiviação de minério de baixo teor.	17
Figura 3 -	Esquema das duas vias de oxidação de sulfetos metálicos (SM), as vias de tiosulfato (a) e de polissulfeto (b).	18
Figura 4 -	Célula unitária da calcopirita.	28
Figura 5 -	Fenômenos envolvidos na Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios Ultravioleta (UPS) (a), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) (b) e na Espectroscopia Eletrônica de Auger (AES) (c).	31
Figura 6 -	Esquema de diagrama de bandas de energia da calcopirita baseado nas propriedades óticas da CuFeS_2 .	32
Figura 7 -	Correlação de potenciais eletroquímicos (V) e de níveis de energia (eV) para sistema aquoso.	40
Figura 8 -	Comparação dos diagramas de bandas de energia da superfície do semicondutor intrínseco CuFeS_2 e dos níveis de energia dos íons em solução.	42
Figura 9 -	Diagrama de nível de energia eletrônicas de um sistema redox versus densidade de estados: $a_{\text{red}} \gg a_{\text{oxi}}$ (A); $a_{\text{red}} = a_{\text{oxi}}$ (B); $a_{\text{red}} \ll a_{\text{oxi}}$ (C).	43
Figura 10 -	Efeito do potencial aplicado (E) nas bandas de energia de um semicondutor ideal tipo-n.	45
Figura 11 -	Diagramas de energia para a interface calcopirita (semicondutor intrínseco tipo-n) e do par redox $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ na escala de energia (eV) em três condições: $a_{\text{Fe}^{3+}} > a_{\text{Fe}^{2+}}$ (A), $a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Fe}^{2+}}$ (B) e $a_{\text{Fe}^{3+}} < a_{\text{Fe}^{2+}}$ (C).	47
Figura 12 -	Nível de Fermi em condição de equilíbrio no escuro (A) e não equilíbrio sob iluminação (B) de um semicondutor tipo-n.	50
Figura 13 -	Efeito da luz no mecanismo de dissolução de um semicondutor tipo n em contato com uma solução eletrolítica.	51
Figura 14 -	Diagrama experimental.	63
Figura 15 -	Representação esquemática da experiência de biolixiviação.	65
Figura 16 -	Planejamento fatorial composto central constituído por um conjunto de pontos fatoriais, axiais e central.	69
Figura 17 -	Potenciais de solução (E_s) e potenciais de Nernst calculados usando as Equações I-XVII em função do tempo, para diferentes condições de concentração inicial de Fe^{2+} (mmol L^{-1}) e densidade de polpa (% m/v).	73

Figura 18 -	E_s , E_4 , E_5 e porcentagem de extração de cobre do concentrado de calcopirita em função do tempo, para diferentes condições de concentração inicial de Fe^{2+} ($mmol\ L^{-1}$) e densidade de polpa (% , m/v).	74
Figura 19 -	Rendimento experimental e previsto de extração de cobre do concentrado de calcopirita após 28 dias de lixiviação, de acordo com diferentes razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$.	77
Figura 20 -	Valores de extração de cobre previstos vs. obtidos.	78
Figura 21 -	Gráfico tridimensional e de sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre da calcopirita após 28 dias, em função da $[Fe^{2+}]_i$ e da ρ_{polpa} .	81
Figura 22 -	Variações na taxa de extração de cobre, conforme o tempo, durante a lixiviação do concentrado de calcopirita sob diferentes condições de $[Fe^{2+}]_i$ e ρ_{polpa} .	83
Figura 23 -	Variações da concentração de ferro total total (Fe_{tot}) (símbolos abertos) e da razão das concentrações Fe^{3+}/Fe^{2+} ($[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$) (barras), de acordo com o tempo, durante a lixiviação do concentrado de calcopirita sob diferentes condições de $[Fe^{2+}]_i$ e ρ_{polpa} .	84
Figura 24 -	Modelo de transferência eletrônica na interface calcopirita (semicondutor tipo-n) e do par redox $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe^{3+}_{(aq)}$ na escala de energia (eV) sob $a_{Fe^{3+}} < a_{Fe^{2+}}$ no escuro.	85
Figura 25 -	Variações de pH e E_s , de acordo com o tempo, durante a lixiviação do concentrado de calcopirita sob diferentes condições de $[Fe^{2+}]_i$ e ρ_{polpa} .	87
Figura 26 -	Difratogramas de raios X do concentrado de calcopirita (A) e dos resíduos obtidos após 28 dias de lixiviação usando razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ de 200 $mmol\ L^{-1}$:9,24% (B) e 398 $mmol\ L^{-1}$:5% (C).	91
Figura 27 -	Micrografias eletrônicas de varredura do concentrado de calcopirita antes do processo de lixiviação, em aumentos de 2000x (A) e 20000x (B).	94
Figura 28 -	Micrografias eletrônicas de varredura do resíduo obtidas após 28 dias de lixiviação para a condição $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ de 340 $mmol\ L^{-1}$:8%.	94
Figura 29 -	Micrografia eletrônica de varredura do resíduo obtido após 28 dias de lixiviação para a condição $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ de 398 $mmol\ L^{-1}$:5%.	95
Figura 30 -	Porcentagem de extração de cobre do concentrado de calcopirita em função do tempo para diferentes consórcios (DS, DF e F3) e comparados com o controle (CT).	97
Figura 31 -	Potenciais de solução (E_s) e potenciais de Nernst (E_4 e E_5) calculados usando as Equações IV e V em função do tempo, para diferentes consórcios (A: DS, DF e F3) e comparados com o controle (B: CT).	98

Figura 32 -	Variação de pH em função do tempo durante a biolixiviação do concentrado de calcopirita com consórcios (DS, DF e F3) comparados com o controle (CT).	99
Figura 33 -	Variação na concentração de íons de ferro total ($[Fe_{total}]$), Fe^{2+} ($[Fe^{2+}]$) e razão das concentrações de Fe^{3+} e Fe^{2+} ($[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$) em função do tempo de biolixiviação do concentrado de calcopirita usando os consórcios F3, DS e DF e o controle (CT).	100
Figura 34 -	Difratogramas de raios X do concentrado de calcopirita e dos resíduos obtidos após 129 dias de biolixiviação: Concentrado de calcopirita (A), Controle (B), DF (C), F3 (D), DS (E).	103
Figura 35 -	Micrografias eletrônicas de varredura do concentrado de calcopirita (A) e dos resíduos obtidos após 129 dias de (bio)lixiviação (B: Controle, C: DF, D: DS e E: F3).	104
Figura 36 -	Porcentagem de extração de cobre do minério de calcopirita de baixo teor em função do tempo nas quatro condições estudadas (W-1, W-2, M88-2 e M88-2In).	106
Figura 37 -	Consumo de $H_2SO_{4(conc.)}$ em função do tempo durante a biolixiviação de minério calcopirítico de baixo teor nas quatro condições estudadas (W-1, W-2, M88-2 e M88-2In).	107
Figura 38 -	Variações da concentração de ferro total solubilizado e Fe^{2+} de acordo com o tempo, durante a biolixiviação de minério calcopirítico de baixo teor nas quatro condições estudadas (I: W-1, II: W-2, III: M88-2 e IV: M88-2In).	108
Figura 39 -	Potenciais de solução (E_s) e potenciais de Nernst (E_4 e E_5) calculados usando as Equações IV e V em função do tempo, durante a biolixiviação do minério de calcopirita de baixo teor nas quatro condições estudadas (I: W-1, II: W-2, III: M88-2 e IV: M88-2In).	109
Figura 40 -	Modelo de transferência eletrônica na interface calcopirita/solução eletrolítica com par $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe^{3+}_{(aq)}$ na escala de energia (eV) em três condições: $a_{Fe^{3+}} > a_{Fe^{2+}}$ sob irradiação luminosa na presença de microrganismo oxidante de ferro (A), $a_{Fe^{3+}} < a_{Fe^{2+}}$ no escuro (B), $a_{Fe^{3+}} \approx a_{Fe^{2+}}$ sob irradiação luminosa.	112

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Propriedades da calcopirita.	27
Tabela 2 -	Principais reações de óxido-redução da calcopirita e seus intermediários durante o processo de lixiviação ácida na presença de íons SO_4^{2-} , Fe^{2-} , Fe^{3+} e Cu^{2+} .	54
Tabela 3 -	Equações de Nernst das principais reações de óxido-redução da calcopirita e seus intermediários durante o processo de lixiviação ácida na presença de íons SO_4^{2-} , Fe^{2-} , Fe^{3+} e Cu^{2+} .	57
Tabela 4 -	Percentagens em massa dos minerais e teores de Cu, Fe e S no minério de calcopirita.	61
Tabela 5 -	Meio 88 modificado para o crescimento do consórcio microbiano.	62
Tabela 6 -	Descrição das quatro condições avaliadas nos experimentos dos reatores.	64
Tabela 7 -	Modelagem estatística baseada em planejamento fatorial composto central.	66
Tabela 8 -	Experimentos realizados para validar a modelagem estatística proposta com base no planejamento fatorial composto central.	68
Tabela 9 -	Resultados experimentais e previstos para extração de cobre a partir de concentrado de calcopirita, após 28 dias de lixiviação sob diferentes condições.	76
Tabela 10 -	Análise de variância aplicada aos resultados, onde X_1 é $[\text{Fe}^{2+}]_i$ e X_2 é ρ_{polpa} .	78
Tabela 11 -	Resultados do ajuste estatístico para o modelo de superfície de resposta.	80
Tabela 12 -	Resumo das fases cristalinas identificadas por análise de difração de raios X dos resíduos de calcopirita lixiviados.	93
Tabela 13 -	Resumo dos resultados da microanálise EDS (% em massa) para o concentrado de calcopirita e os resíduos após 28 dias de lixiviação.	96
Tabela 14 -	Resultados da microanálise EDS (% em massa) (Figura A.5) para o concentrado de calcopirita e os resíduos de (bio)lixiviação após 129 dias de lixiviação.	105

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Cobre: aplicações, consumo, disponibilidade e modos de produção.....	15
1.1.1 Pirometalurgia e (bio)hidrometalurgia.....	16
1.2 Problemáticas da (bio)lixiviação do minério calcopirítico.....	20
1.3 Calcopirita e seu contato com uma solução eletrolítica.....	27
1.3.1 Orbitais Moleculares e Diagrama de nível de energia.....	29
1.3.2 Bandas de Energia e o modelo de banda da calcopirita.....	31
1.3.3 Eletroquímica de semicondutores.....	34
1.3.4 Principais reações da lixiviação da calcopirita.....	53
1.4 Objetivo.....	60
1.4.1 Objetivos específicos.....	60
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
2.1 Minérios.....	61
2.2 Microrganismos.....	62
2.3 Experimentos de biolixiviação.....	63
2.3.1 Biolixiviação do concentrado calcopirítico.....	64
2.3.2 Biolixiviação do minério calcopirítico de baixo teor.....	64
2.4 Experimentos de lixiviação a partir de um planejamento composto central.....	66
2.5 Análises qualitativas e quantitativas.....	70
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
3.1 Lixiviação do concentrado de calcopirita a partir de um planejamento composto central.....	71
3.1.1 Análise termodinâmica.....	71
3.1.2 Planejamento composto central.....	75
3.1.3 Modelo para a lixiviação da calcopirita.....	82
3.1.4 Novas hipóteses para explicar os resultados obtidos.....	86
3.1.5 Difração de raios-X.....	91
3.1.6 MEV e EDS.....	93
3.2 Biolixiviação.....	97
3.2.1 Biolixiviação do concentrado calcopirítico.....	97
3.2.2 Biolixiviação de minério calcopirítico de baixo teor.....	105

3.3 Modelos para a (foto-)(bio)hidrometalurgia da calcopirita pela perspectiva da foto-eletroquímica de semicondutores.....	111
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	116
5 CONCLUSÕES	118
REFERÊNCIAS	120
APÊNDICE	139

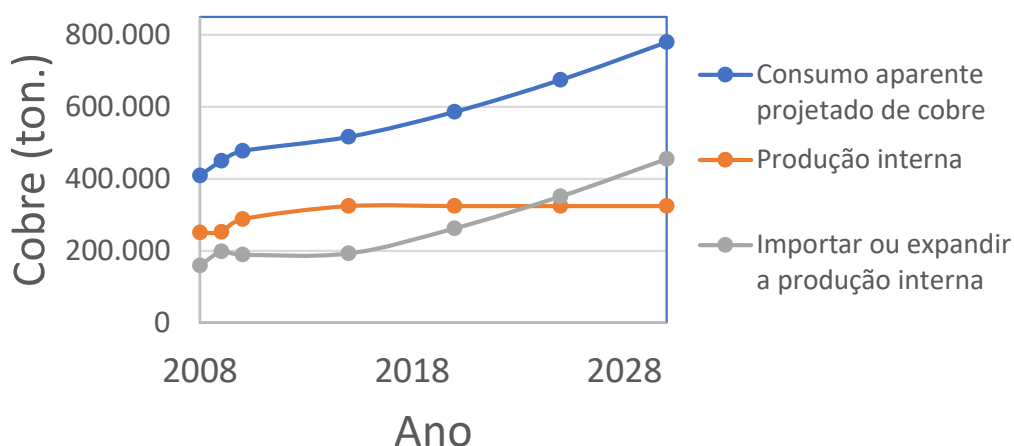
1 INTRODUÇÃO

1.1 Cobre: aplicações, consumo, disponibilidade e modos de produção

Cobre, do latim *cuprum*, é um elemento metálico com inúmeras aplicações e fundamental em nossa civilização devido a suas propriedades físicas químicas, como ductilidade, maleabilidade, resistência a corrosão, alta condutividade elétrica e transferência de calor (LIDE, 2009). O cobre é utilizado pela indústria química, eletrônica, automotiva na fabricação de ligas metálicas, como latão e bronze, moedas, produtos eletrônicos, antimicrobianos, equipamentos industriais e bélicos, é requerido na construção civil, no transporte e na transmissão de energia elétrica entre outras coisas, além disso, o ininterrupto progresso e desenvolvimento de novas tecnologias, como veículos elétricos, dessalinização da água em larga escala, aquecimento solar e supercondutores garantem a essencialidade do cobre no futuro (DAVIS, 2001).

Conforme dados apresentados no Relatório Técnico do perfil do cobre para desenvolvimento de estudos para elaboração do Plano Duodecenal do Ministério de Minas e Energia (MME, 2010), considerando um cenário com taxa anual de consumo em cerca de 3%, a projeção na demanda de cobre pelo Brasil em 2030 será em torno de 780 mil toneladas de cobre, como mostra a Figura 1 a seguir:

Figura 1 - Balanço produção e consumo de cobre metálico no Brasil, cenário com taxa anual de consumo em cerca de 3%.



Fonte: Ministério de Minas e Energia (2010).

De acordo com a Figura 1, se não houver expansão na capacidade brasileira de produção interna de cobre metálico, será necessária sua importação. Não apenas a demanda brasileira, mas a demanda global de cobre tende a aumentar (SCHIPPER *et al.*, 2018). Contudo, uma das principais preocupações reside no fato dos recursos mundiais de depósitos de minério de alto teor ($> 0,8\%$ de cobre) e fáceis de processar (minérios secundários de sulfeto de cobre, exemplos: bornita, calcocita, covelita, cuprita) estarem sendo rapidamente esgotados (BRIERLEY; BRIERLEY, 2013).

1.1.1 Pirometalurgia e (bio)hidrometalurgia

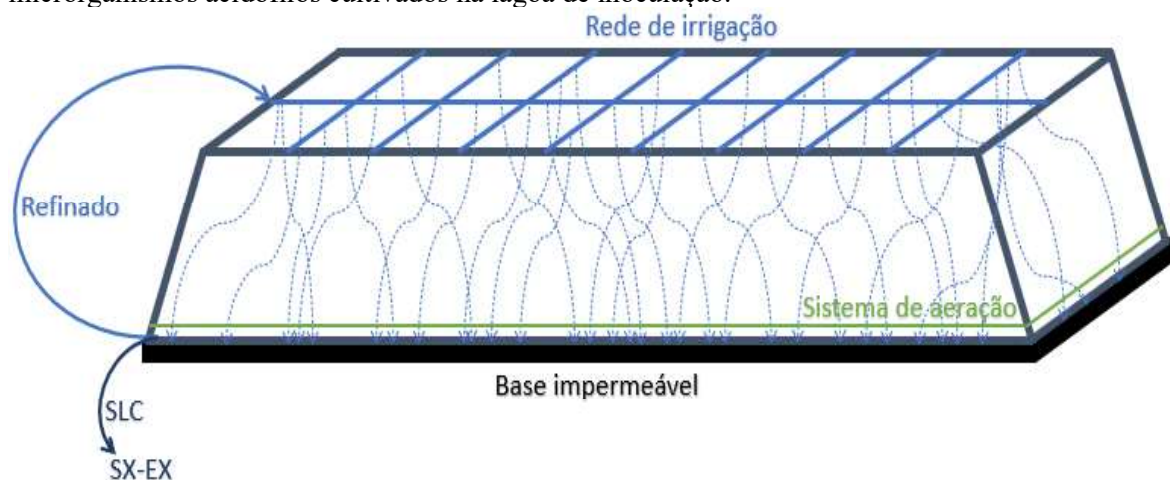
O principal processo metalúrgico para processamento de minério de cobre é a pirometalurgia, que utiliza altas temperaturas para recuperação do metal livre. Embora 80-85% do cobre mundial seja obtido através desse processo, a pirometalurgia é aplicável apenas em concentrados minerais (minérios que passam pelo processo de concentração, economicamente não viável para minérios de baixo teor), exige alto gasto energético e gera resíduos, como emissões de arsênio, SO_2 e mercúrio (JORJANI; GHAREMAN, 2017; PANDA *et al.*, 2015). Para contornar os problemas de alto custo, geração de resíduos e proporcionar o processo de minérios de baixo teor ($< 0,6\%$ de cobre) e alta complexidade (minérios polimetálicos), particularidades que fazem parte da realidade no mundo de mineração de hoje, processos (bio)hidrometalúrgicos têm sido desenvolvidos (GAHAN *et al.*, 2012; JOHNSON, 2014; LI *et al.*, 2013; SHIERS; COLLINSON; WATLING, 2016).

A hidrometalurgia utiliza soluções oxidantes fortes, ácidas ou básicas para dissolução dos minérios em meio aquoso para extração dos metais. Esta técnica não necessita alto gasto energético e pode ser aplicada em minérios com baixa concentração de metais, os quais frequentemente são considerados resíduos e de difícil processamento (minérios refratários) (BRIERLEY; BRIERLEY, 2013). A hidrometalurgia contém uma especialidade biotecnológica intitulada biohidrometalurgia, a qual é convencionalmente dividida em bio-oxidação e biolixiviação.

A bio-oxidação refere-se, principalmente a liberação de metais preciosos, tipicamente prata e ouro, os quais estão oclusos em minérios sulfetados, como arsenopirita e pirita (JOHNSON, 2014). Enquanto a biolixiviação, foco do presente trabalho, é a tecnologia preferida para se processar minérios de baixo teor e consiste na utilização de microrganismos oxidantes de S^0 e Fe^{2+} , que geram produtos capazes de promover a lixiviação de sulfetos metálicos (DONATI; CASTRO; URBIETA, 2016; LI *et al.*, 2013; PANDA *et al.*, 2015;

SCHIPPERS *et al.*, 2013; SRICHANDAN *et al.*, 2020; WATLING, 2006). A aplicação da biolixiviação em larga escala é feita em pilhas, como demonstrado na Figura 2:

Figura 2 - Representação esquemática de uma pilha de biomineração para biolixiviação de minério de baixo teor. A pilha é construída sobre uma base impermeável, areada de baixo e irrigada por cima. A atividade microbiana dentro da pilha acelera a dissolução oxidativa de minérios secundários de cobre (ex: Cu_2S , CuS , Cu_5FeS_4 , Cu_2O). O cobre pode ser removido da solução de lixiviação concentrada (SLC) usando extração de solvente acoplado com extração eletrolítica (SX-EX), produzindo catodo de cobre de grau puro (Cu^0). O refinado, solução ácida contendo baixa concentração de cobre, é recirculada através da pilha por uma rede de tubos dispostos na superfície, que geralmente são cobertos com uma cobertura térmica impermeável para conservar a umidade e o calor. O refinado pode ser misturado com microrganismos acidófilos cultivados na lagoa de inoculação.

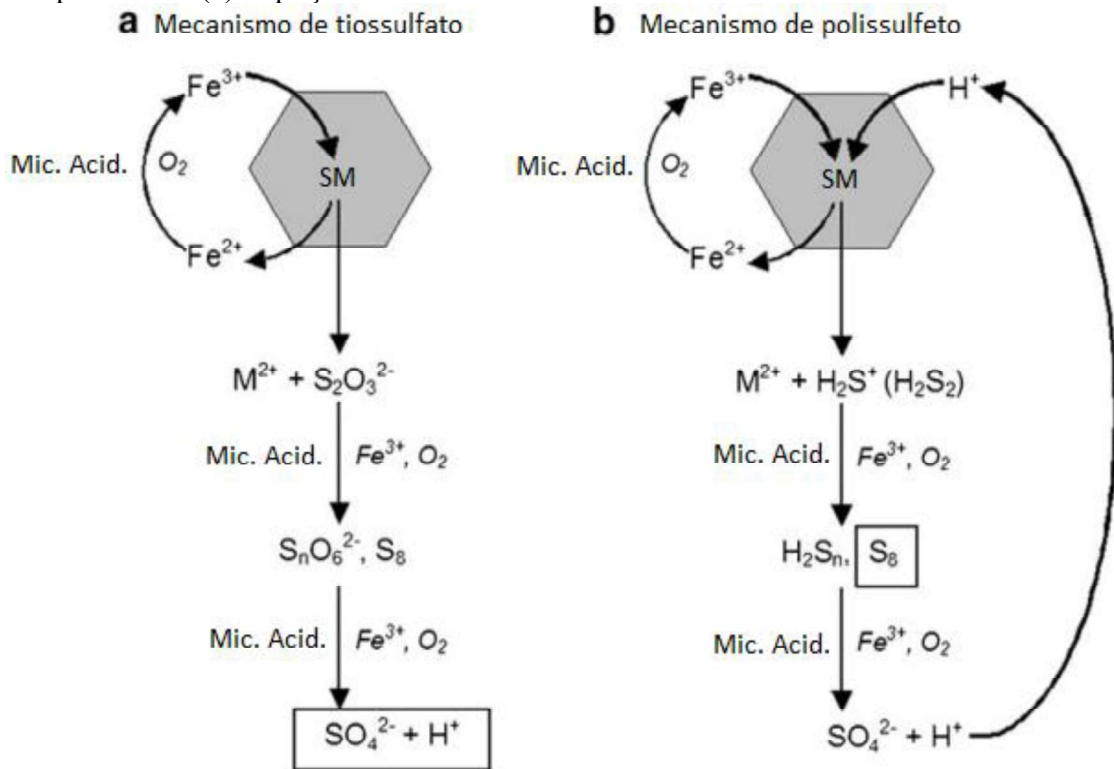


Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Os microrganismos acidofílicos utilizados na biolixiviação são normalmente encontradas em condições extremas de pH ácido, temperatura elevada e alta concentração de metais, como exemplo, os gêneros *Sulfolobus*, *Sulfobacillus*, *Leptospirillum* e *Acidithiobacillus* (LI *et al.*, 2013; RODRÍGUEZ *et al.*, 2003). Estes microrganismos oxidam íons Fe^{2+} e proporcionam a regeneração contínua de íons Fe^{3+} causando a melhora na taxa de oxidação de minérios secundários (ANTONIJEVIĆ; BOGDANOVIĆ, 2004; CLARK; NORRIS, 1996; NORRIS; OWEN, 1993).

Foi reportado que culturas mistas ou consórcios microbianos apresentaram maior desempenho na extração de cobre de sulfetos metálicos do que culturas puras, possivelmente devido ao compartilhamento de carga de trabalho entre diferentes tipos de microrganismos, possibilitando a manutenção de ciclos de nutrientes e de energia (AKCIL; CIFTCI; DEVECI, 2007; CÁRDENAS; QUATRINI; HOLMES, 2016). A oxidação de sulfetos metálicos pode ser descrita por duas vias diferentes, mecanismo de polissulfeto e de tiosulfato (Figura 3).

Figura 3 - Esquema das duas vias de oxidação de sulfetos metálicos (SM), as vias de tiosulfato (a) e de polissulfeto (b). Equações não balanceadas.



Fonte: Schippers e Sand (1999) e Vera, Schippers e Sand (2013), modificado.

Segundo Schippers e Sand (1999) e Vera, Schippers e Sand (2013), as reações são catalisadas por microrganismos acidofílicos, bactérias ou arqueas que oxidam enxofre e íons Fe^{2+} , que atacam os sulfetos metálicos e são reduzidos novamente a íons Fe^{2+} . Por sua vez, os sulfetos metálicos liberam cátions metálicos (M^{2+}) e intermediários de compostos de enxofre solúveis em água, os quais são oxidados a soluções ácidas. A formação de intermediários de enxofre também tem contribuição abiótica, os produtos das reações predominantemente abióticas estão indicados na Figura 3 em parênteses. O oxigênio atua como receptor final de elétrons na oxidação de íons Fe^{2+} e de compostos de enxofre.

Essas vias de oxidação podem ocorrer por “lixiviação direta” ou “lixiviação de contato” e por “lixiviação indireta” ou “lixiviação sem contato” (SCHIPPERS *et al.*, 2013). A lixiviação de contato significa a transferência direta de elétrons através do sulfeto metálico à célula ligada à superfície do minério (células sésseis). A lixiviação sem contato prossegue através do agente oxidante Fe^{3+} que é gerado pela ação dos microrganismos ligados e/ou não ligados à superfície do minério. A lixiviação sem contato é mais aceita, uma vez que a transferência direta de elétrons via enzimas, nanofios e similares entre o sulfeto metálico e a célula não foi demonstrado (SCHIPPERS *et al.*, 2013; WATLING, 2006).

Há ainda o termo “lixiviação cooperativa”, a qual é proporcionada pela biolixiviação devido a dissolução de fragmentos dos minérios, coloides e intermediários de sulfeto por células planctônicas (células não aderidas na superfície do minério) (RAWLINGS, 2002; TRIBUTSCH, 2001).

Outro fator importante a se considerar é o possível aumento da temperatura nas pilhas de (bio)lixiviação devido à reações exotérmicas, as quais podem ser maiores que 50°C (CÁRDENAS; QUATRINI; HOLMES, 2016; PRADHAN *et al.*, 2008; THIEL; SMITH, 2004; TIAN *et al.*, 2021). Esse fato evidencia a importância no estudo de microrganismos termofílicos, os quais têm recebido crescente atenção por promoverem taxas de dissolução mais rápidas e eficientes (BRIERLEY; BRIERLEY, 2013; LIU *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018; PANDA *et al.*, 2015; SRICHANDAN *et al.*, 2020; TIAN *et al.*, 2021; WATLING, 2006). Desse modo, os microrganismos desempenham um papel crucial na biolixiviação dos sulfetos metálicos, íons Fe^{3+} são produzidos, que oxidam os minérios e a maioria dos compostos de enxofre intermediários a íons H^+ e SO_4^{2-} . Entretanto, mesmo em soluções ácidas e de sulfato férrico, os sulfetos de cobre primários, como a calcopirita (CuFeS_2), são difíceis de (bio)lixiviar por serem altamente refratários (JORJANI; GHAREMAN, 2017).

A calcopirita, minério foco do presente trabalho, tem recebido especial atenção por ser um dos minérios mais distribuídos e abundantes da crosta terrestre, com aproximadamente 70% do cobre da Terra (LI *et al.*, 2013). Contudo, tanto a lixiviação quanto a biolixiviação da calcopirita possui baixa recuperação de cobre e uma cinética extremamente lenta (LI *et al.*, 2013; WATLING, 2013).

Vários métodos para contornar o problema da refratariedade e aumentar a eficiência da dissolução da calcopirita a pressão atmosférica foram propostos na literatura. Como exemplos, pode-se empregar surfactantes, que adsorvem nas superfícies dos minérios parcialmente oxidados e impedem o seu recobrimento com enxofre elementar (DREISINGER, 2005; HALFYARD; HAWBOLDT, 2011), ozônio, o qual oxida totalmente o enxofre elementar (HAVLIK; SKROBIAN, 1990), solventes, como o tetracloreto de carbono, que pode dissolver o enxofre elementar (HAVLÍK; KAMMEL, 1995), carvão ativado, o qual é um bom condutor elétrico e acredita-se que possa formar um par galvânico com a calcopirita (MA *et al.*, 2017; NAKAZAWA; FUJISAWA; SATO, 1998), efeito de íons cloretos (BEVILAQUA *et al.*, 2013). Uso de outros pares galvânicos, como a pirita, que proporcionam a formação de canais na superfície da calcopirita devido a migração de íons Cu^{2+} e Fe^{+2} para a solução (NAZARI; ASSELIN, 2009; XIAO *et al.*, 2017), prata como catalizador da lixiviação da calcopirita, devido a formação de sulfeto de prata, que é facilmente oxidado pelos microrganismos (GÓMEZ *et*

al., 1997; WANG *et al.*, 2017). Também há tentativas de aplicação de altas pressões e temperaturas acima de 180°C, porém, o processo exige alta quantidade de oxigênio para oxidar sulfeto em sulfato, além disso, a oxidação de alguns sulfetos de minério, como pirita (FeS_2), gera ácido sulfúrico em excesso (DREISINGER, 2005; JORJANI; GHAREMAN, 2017).

Apesar dos esforços, essas possíveis tecnologias ainda não são viáveis para aplicação em pilhas de (bio)lixiviação de minérios calcopiríticos, pois necessitam de aditivos ou novos procedimentos que aumentam o custo operacional, geram novos resíduos ou a eficiência de extração de cobre não é satisfatória. Desse modo, ainda não há uma planta comercial de (bio)lixiviação de calcopirita (MOKMELI, 2020; TIAN *et al.*, 2021).

1.2 Problemáticas da (bio)lixiviação do minério calcopirítico

A lenta dissolução da calcopirita tem sido discutida considerando duas principais abordagens: o seu comportamento semicondutor (CRUNDWELL, 1988b, 2015, 2021; CRUNDWELL *et al.*, 2021, 2015; JAEGERMANN; TRIBUTSCH, 1988; LOTTER; BRADSHAW; BARNES, 2016; MCMILLAN; MACKINNON; DUTRIZAC, 1982; O'CONNOR *et al.*, 2018; O'CONNOR; EKSTEEN, 2020; OLVERA; REBOLLEDO; ASSELIN, 2016; OSSEO-ASARE, 1992; TAPERA; NIKOLOSKI, 2019; YANG *et al.*, 2018; YEPSEN; YÁÑEZ; MANSILLA, 2018; ZHAO *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2015) e a formação de supostas camadas passivas sobre a calcopirita por diferentes intermediários ou subprodutos capazes de bloquear parcialmente ou totalmente a dissolução mineral (DUTRIZAC, 1978; GHAREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; HOLLIDAY; RICHMOND, 1990; KLAUBER, 2008; KLAUBER *et al.*, 2001; MAJUSTE *et al.*, 2012; MIKHLIN *et al.*, 2004; NICOL, 2016, 2017; PANDA *et al.*, 2015; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010). Entretanto, não há uma congruência sobre as espécies que poderiam passivar a calcopirita: é relatado que a passivação pode ocorrer com a formação de produtos intermediários, como enxofre, jarositas ou precipitados ferro, sulfetos e polissulfetos deficientes em metais ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$ ou $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$) (ZHAO *et al.*, 2019).

Há uma certa admissão da passivação na literatura científica como modelo para justificar o impedimento da dissolução da calcopirita. Todavia, como mostra o recente artigo de revisão de O'Connor e Eksteen (2020), após análise crítica da literatura científica, foi posto em cheque a passivação como explicação da baixa cinética de (bio)lixiviação da calcopirita. Neste trabalho, foi evidenciado que em determinadas condições, como lixiviações alcalinas com agentes complexantes ou em potenciais de solução (potencial dos pares redox em solução) mais baixos

ou com a aplicação de potenciais anódicos muito altos, não é observado o efeito passivador, apesar da identificação de espécies ditas passivadoras sobre a calcopirita.

Também há diferenças no comportamento passivador encontrado em metais, que se mantem passivos até sua superfície ser danificada mecanicamente. Desse modo, a formação de uma camada verdadeiramente passiva ainda precisa ser confirmada (CRUNDWELL, 2015; O'CONNOR; EKSTEEN, 2020). Contudo, mesmo com as inconsistências de atribuir à passivação a baixa cinética de lixiviação da calcopirita, muitos pesquisadores justificaram e explicam seus experimentos por esta teoria.

Embora não exista um consenso sobre os motivos da dificuldade de extração de cobre da calcopirita, há concordância da maior eficiência de (bio)lixiviação em potenciais de solução mais baixos a cerca de 350-480 mV vs. $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{\text{conc}}$. (BEVILAQUA *et al.*, 2014; CÓRDOBA *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2013; PETERSEN; DIXON, 2006; RISSONI TOLEDO *et al.*, 2022; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2002; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2000; VILCÁEZ; SUTO; INOUE, 2008; WATLING, 2013; ZHANG *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2015, 2019). Foi proposto que em baixos potenciais de solução, a calcopirita é reduzida a Cu_2S , que é facilmente dissolvida, assim, resultando em uma maior cinética de dissolução (BEVILAQUA *et al.*, 2014; CASTRO; DONATI, 2016; GU *et al.*, 2013; HIROYOSHI *et al.*, 2000; KAMETANI; AOKI, 1985; LIU; XIA; NIE, 2015; PETERSEN; DIXON, 2006; RISSONI TOLEDO *et al.*, 2022; SANDSTRÖM; SHCHUKAREV; PAUL, 2005; SANTOS *et al.*, 2017; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2002; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2000; VILCÁEZ; SUTO; INOUE, 2008; YANG *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2015, 2019).

Assim sendo, estratégias no controle do potencial de solução demonstraram aumentar a dissolução da calcopirita em processos biohidrometalúrgicos (WATLING, 2013; ZHAO *et al.*, 2015, 2019). Consequentemente, microrganismos capazes de manter o potencial de solução suficiente para propiciar a etapa de redução calcopirita é atribuído a condição mais importante para uma eficiente biolixiviação (CASTRO; DONATI, 2016; DONATI; CASTRO; URBETA, 2016; MASAKI *et al.*, 2018; VILCÁEZ; SUTO; INOUE, 2008). Em vista disso, microrganismos extremofílicos com capacidade de oxidarem enxofre, ao invés de íons Fe^{2+} , são mais apropriados para a biolixiviação da calcopirita, uma vez que este efeito pode proporcionar menores potenciais de solução.

A maior parte dos microrganismos comumente encontrados nos sistemas de biolixiviação são quimiolitotróficos, toleram altas concentrações de metal e podem ser divididos em grupos de acordo com suas temperaturas ótimas de crescimento. Neste caso, os

microrganismos mesófilos são aqueles que crescem em aproximadamente 40°C, como *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, os termófilos moderados entre 40 e 55°C, como *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, e os termófilos extremos têm seu crescimento entre 55 e 80°C, como *Sulfolobus acidocaldarius* e *Sulfolobus metallicus* (SCHIPPERS, 2007).

Quando a biolixiviação ocorre na presença de termófilos extremos, há um aumento na dissolução da calcopirita também devido as maiores temperaturas necessárias para seu crescimento. Por causa da melhora na solubilização mineral utilizando microrganismos termófilos moderados e termófilos extremos em vez de mesófilos. Membros archaeal como *Acidianus*, *Metallosphaera*, *Sulfolobus* e possivelmente de outros gêneros vêm sendo investigados em estudos de biolixiviação termofílica (WATLING, 2013). Alguns exemplos são descritos a seguir:

Plumb et al., (2007) isolaram uma nova archaea, extremamente termoacidofílica, obrigatoriamente quimiolitotrófico, *Acidianus sulfidivorans*. *A. sulfidivorans* cresceu otimamente a 74 ° C (faixa de temperatura 45-83 °C) e demonstrou possibilidade de propiciar extração de cobre de concentrado calcopirítico em todos os valores de pH testados em um intervalo de pH de 0,4-2,2.

Vilcáez, Suto e Inoue (2008) estudaram rendimentos de biolixiviação da calcopirita por três cepas de microrganismos termofílicos variando temperatura (65, 70, 75, and 80 °C), pH e diferentes concentrações iniciais de Fe^{3+} . Foi relatado que a baixa habilidade de *Acidianus brierleyi* em oxidar íons Fe^{2+} propiciou um potencial de solução próximo ao valor crítico de 450 mV ($\text{Ag} \mid \text{AgCl}$), em que as extrações de cobre foram mais altas. Por outro lado, a maior capacidade de oxidar íons Fe^{2+} pelos *Sulfolobus metallicus* e *Metallosphaera sedula* refletiu em um maior potencial de solução, que causou maior formação de jarositas e menores eficiências na extração de cobre. Os resultados sugeriram que a biolixiviação da calcopirita é principalmente controlada pelo potencial de solução em vez do pH ou da temperatura. Apesar da *Acidianus brierleyi* apresentar uma melhor eficiência, houve necessidade de uma concentração mínima de Fe^{2+} ou Fe^{3+} para desencadear a reação de lixiviação. Além disso, apesar de concluírem que a formação de jarosita inibe a dissolução da calcopirita, os autores também evidenciaram que a remoção de íons Fe^{3+} por precipitação diminui o potencial de solução, que pode promover a biolixiviação.

Castro e Donati (2016) analisaram uma nova espécie termofílica de archaea também com baixa capacidade de oxidação de íons Fe^{2+} na biolixiviação da calcopirita, que foi chamada de *Acidianus copahuensis*. Neste estudo, foi obtido quase 100% de extração de cobre

de concentrado calcopirítico a 65°C, pH 2,0 em 120 dias sem a adição de ferro. Os íons ferro liberados do próprio concentrado calcopirítico se mantiveram principalmente como Fe^{2+} , desse modo, propiciando um baixo potencial de solução. Os autores atribuíram a baixa habilidade de catalizar a oxidação de ferro pelo *Acidianus copahuensis* e, por outro lado, a sua alta capacidade de oxidar enxofre junto com a temperatura como principais fatores da eficiente biolixiviação da calcopirita. Recentemente, o mesmo grupo de pesquisa utilizou a *Acidianus copahuensis* em diferentes condições de inoculação durante ensaios de biolixiviação (SAFAR; CASTRO; DONATI, 2020), neste trabalho foi concluído que uma adesão inicial com baixa atividade microbiana causou baixos valores de potencial de solução e, conseqüentemente, atingiu alta recuperação de cobre.

Liu et al. (2017) avaliaram a biolixiviação de concentrado calcopirítico com culturas mistas de mesófilas (30 °C), moderadamente termófilas (45°C) e termófilas extremas (65°C). Foram detectados minérios secundários (covelita, calcocita e bornita). Durante o ensaio de biolixiviação, em todas as condições, foi observado formação inicial de bornita e calcocita em potenciais de solução menores que 500 mV (provavelmente vs. $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$), mas em potenciais superiores a 550 mV houve detecção de covelita com o desaparecimento de bornita e calcocita, os autores argumentaram que bornita e calcocita se transformaram em covelita. Além desses sulfetos secundários, também houve detecção de enxofre e jarositas, entretanto, não foi constatado hindering effect dessas espécies ditas passivantes por outros estudos. Foram relatados maiores eficiências de extração de cobre com o uso de termófilas extremas (84.56% $\pm$ 2.38 em cerca de 10 dias) seguida das moderadamente termófilas (77.71% $\pm$ 2.24 em cerca de 16 dias), as mesófilas atingiram 59.20% $\pm$ 0.63 em cerca de 20 dias.

Hedrich et al. (2018) utilizaram reatores de tanque agitado em experimentos com temperatura controlada de biolixiviação com concentrado calcopirítico (13.3 wt% Cu, 9.4 wt% Fe, 16.5 wt% S, 0.064 wt% Ag, 1.1 wt% total inorganic carbon, 9.1% total organic carbon). Foi utilizado um consórcio moderadamente termófilo (*L. ferriphilum*, *At. caldus* and *Sulfobacillus* spp.) em todas as condições de temperatura analisadas. Houve melhores eficiências de extração de cobre em temperaturas mais altas. Além disso, foram observados menores potenciais de solução em temperaturas maiores e superiores extrações de cobre e composição da comunidade microbiana com o aumento da temperatura (42 à 46 °C, 44 à 48 °C e 46 à 50 °C) no final da fase de crescimento dos microrganismos em comparação aos experimentos com temperatura fixa (42 °C, 48 °C, 50 °C).

Liu et al. (2019) investigaram a interação interespecies na formação de biofilme sobre a calcopirita durante biolixiviação. Foram utilizados um consórcio de microrganismos

moderadamente termófilo (*Ferroplasma thermophilum*, *Leptospirillum ferriphilum* and *Acidithiobacillus caldus*). Os resultados demonstraram uma intrincada fixação, que promove a extração de cobre e tem um papel importante na biolixiviação da calcopirita.

Assim, comparados aos microrganismos mesófilos, é notável que as menores capacidades de catalisar a oxidação de Fe II pelos microrganismos termófilos associadas a sua condição de maior temperatura têm promovido a eficiência de extração de cobre da calcopirita. Além da utilização de microrganismos capazes de manter o potencial de solução baixo, outras estratégias de controle do potencial de solução foram conduzidos com o intuito de entender seu efeito na (bio)lixiviação da calcopirita.

O potencial dos pares redox da solução pode ser controlado eletroquimicamente pela aplicação de potencial elétrico externo com uso de eletrodos e quimicamente pelo uso de agentes redutores (e.g. sulfito de sódio) ou oxidantes (e.g. H_2O_2 , O_2 , permanganato), o potencial de solução também é influenciado pela presença de microrganismos oxidantes (LI *et al.*, 2013). Alguns trabalhos que controlaram o potencial ou observaram sua influência na lixiviação da calcopirita foram resumidamente representados a seguir:

Sandström, Shchukarev e Paul (2005) investigaram tanto a lixiviação química quanto a biolixiviação em potenciais de solução mantidos em 420 mV e 600 mV (vs. $Ag | AgCl$) a 65°C, que foram controlados com diferentes fluxos de ar, adições de soluções de $NaHSO_3$ e $KMnO_4$. Foi observado maior dissolução de calcopirita a 420 mV, principalmente na lixiviação química, apesar do processo de biolixiviação apresentar menores quantidade de enxofre devido a sua oxidação pelos microrganismos. Como houve maiores precipitações de jarositas no potencial redox de 600 mV, foi concluído que a formação de jarositas e não enxofre elementar que passiva a calcopirita. Além disso, foi verificado que a taxa de dissolução aumenta com maiores concentrações de íons cobre.

Nazari e Asselin (2009) utilizaram de simulações de computador baseadas na teoria de percolação para explicar a morfologia associada à lixiviação de calcopirita em solução ácida de sulfato férrico. O estudo concluiu que uma alta extração de cobre é obtida com a manutenção do potencial redox nos sítios ativos da calcopirita dentro da faixa ótima controlando a concentração de Fe^{3+} e Fe^{2+} . Sem a redução de íons Fe^{3+} , que retarda a reação na região ativa da calcopirita, os autores atribuíram a formação de uma camada de passivação de polissulfeto de cobre com deficiência de ferro, que inibe a lixiviação da calcopirita.

Ahmadi et al. (2010) realizaram quatro tipos de experimentos em um reator a 35 e 50°C utilizando concentrado calcopirítico: lixiviação química (CL), lixiviação eletroquímica (ECL), biolixiviação (BL) e biolixiviação eletroquímica (EBL). As (bio)lixiviações eletroquímicas

tiveram seu potencial controlado em um intervalo 400-450 (vs. $\text{Ag} | \text{AgCl}$) pela aplicação de potencial elétrico externo. As biolixiviações foram realizadas a 35 °C usando bactérias mesofílicas e a 50 °C usando bactérias moderadamente termofílicas. Foram observados maiores eficiências de extração de cobre em potenciais controlados, que foram mais baixos nos ensaios com microrganismos, foi concluído que a formação de camada passiva sobre a calcopirita é limitada durante a (bio)lixiviação eletroquímica.

Gericke, Govender e Pinches (2010) também estudaram biolixiviação com controle de potencial em reator, que foi feito com diferentes fornecimentos de oxigênio. Os resultados mostraram uma cinética de dissolução mais rápida em potencial entre 410-440 mV (vs. $\text{Ag} | \text{AgCl}$) com cerca de 90% de extração de cobre, por sua vez, em 580 mV foi obtido apenas aproximadamente 40% de extração.

Velásquez-Yévenes, Nicol e Miki (2010) observaram que a taxa de dissolução da calcopirita em HCl 0,2 M com 0,5 g L⁻¹ de cobre (II) a 35 °C é fortemente dependente do potencial de solução em um intercalo de potencial entre 345-415 mV vs. $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{\text{sat}}$, que foi controlado usando três diferentes estratégias: eletroquímica (uma passagem de uma corrente apropriada entre eletrodos de platina permitiu que o potencial do eletrodo fosse controlado para um valor definido), químico (titulação potenciométrica com permanganato) e gasoso (diferentes fornecimentos de nitrogênio e oxigênio). A taxa de dissolução diminuiu substancialmente em potenciais abaixo e acima de cerca de respectivamente 335 e 415 mV, foi concluído também que a suposta “passivação” (os autores escreveram em aspas) é reversível. Foram identificados calcocita e covelita, indicando que o processo de lixiviação tem mais de um estágio com formação de intermediários de sulfeto de cobre secundários, que são mais reativos.

Essa reversibilidade também foi evidenciada no estudo de voltametria cíclica de Viramontes-Gamboa, Peña-Gomar e Dixon (2010), no qual a calcopirita mostrou uma reativação quando o potencial aplicado é retornado da região denominada passiva para a região ativa. Neste estudo, o eletrodo de calcopirita mostrou se ativo (aumento de densidade de corrente em função do potencial aplicado) quando polarizado na direção anódica ou positiva até 485 mV vs. $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{\text{sat}}$. Entre 485-555 mV os autores observaram um comportamento chamado de ativo-passivo, além disso, acima de 555 mV até o potencial transpassivo (quando o eletrodo volta a se tornar ativo em potenciais anódicos muito altos) a calcopirita é dita passiva. Contudo, quando o eletrodo tem a direção da varredura retornada para a direção catódica ou negativa, de 675 mV até 405 mV, observou-se uma reativação com valor máximo de corrente

em 485 mV. Essa reativação encontrada nesse trabalho significa que a camada passiva só passiva em determinados potenciais?

Gu et al. (2013) avaliaram tanto a biolixiviação quanto experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica com eletrodo de calcopirita contendo *Leptospirillum ferriphilum*. Neste trabalho foi identificado calcocita durante a biolixiviação da calcopirita em potenciais baixos. Foi reportado que a redução da calcopirita promoveu sua cinética de dissolução. A jarosita formada foi descartada como um agente passivador. No ensaio de voltametria cíclica, a varredura de potencial seguiu a rota comum do potencial de circuito aberto (OCP) ou 381 mV vs. Ag | AgCl | KCl_{sat} → 801 mV → -999 mV → OCP. Dentre os picos catódicos obtidos, foram propostos as formações de talnakhita (Cu₉Fe₈S₁₆) ou bornita, calcocita e outros intermediários.

Bevilaqua et al. (2014) avaliaram o efeito do potencial de solução e da razão das concentrações de íons férricos e ferrosos ($[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$) tanto na lixiviação química quanto na biolixiviação de dois tipos de concentrado de calcopirita. Os potenciais de solução iniciais entre 350 e 600 mV vs. Ag | AgCl | KCl_{sat} foram ajustados com diferentes razões de $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$. Os resultados mostraram suspensão da dissolução do concentrado quando todos os íons ferrosos foram oxidados e queda na taxa de lixiviação quando o potencial de solução subiu até um valor de 580 mV, evidenciando que a extração de cobre aumentou até que o potencial de solução atingiu um potencial crítico. Foram observados maiores dissoluções de cobre em altas concentrações de Fe²⁺ e em baixo potencial de solução (<370 mV). Na presença de *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans*, foi reportada oxidação de ferro, que aumentou o potencial de solução causando menores extrações de cobre.

Santos et al. (2017) relataram 90% de extração de cobre em lixiviação química com potenciais de solução inferiores a cerca de 420 mV vs. Ag | AgCl | KCl_{sat}, mas foi obtido baixa dissolução em potenciais mais altos (610 mV vs. Ag | AgCl | KCl_{sat}) na presença de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, uma vez que este microrganismo catalisou a oxidação de íons ferrosos. Nas duas condições, foram observados formação de espécies ditas passivantes por outros estudos. Foi concluído que a manutenção de um intervalo ótimo de potencial de solução na presença de íons Fe²⁺ favorece a lixiviação da calcopirita, os autores também não verificaram passivação.

Li et al. (2017) empregou synchrotron scanning photoelectron microscopy (SPEM) para examinar a superfície da calcopirita e de seus resíduos após lixiviações parciais com potencial controlado (451 mV vs. Ag | AgCl | KCl_{sat}), esse potencial foi mantido devido a presença de pirita. Foram identificados espécies intermediárias (S²⁻, S₂²⁻, S_n²⁻, S⁰) na superfície da

calcopirita, contudo, o alto grau de heterogeneidade superficial desses produtos não indicou passivação.

Após análise da literatura científica, apesar da maioria explicar seus resultados pela formação de uma suposta camada passiva, a qual não se há consenso sobre sua composição, nem explicações do motivo de sua reversibilidade ou da ausência do efeito passivador mesmo com a detecção das espécies ditas passivantes, é possível inferir que a cinética de (bio)lixiviação da calcopirita é fortemente influenciada pelo potencial de solução, presença de microrganismos e de eletrólitos, como íons cobre e ferro.

Assim, a fim de compreender essas influências sobre uma perspectiva de análise diferente da passivação, este presente trabalho investigou mais afundo a inevitável influência da natureza semicondutora da calcopirita sobre sua dissolução em uma solução eletrolítica, assim como fizeram alguns poucos pesquisadores (CRUNDWELL, 1988b, 2015, 2021; CRUNDWELL *et al.*, 2021, 2015; JAEGERMANN; TRIBUTSCH, 1988; LOTTER; BRADSHAW; BARNES, 2016; MCMILLAN; MACKINNON; DUTRIZAC, 1982; O'CONNOR *et al.*, 2018; O'CONNOR; EKSTEEN, 2020; OLVERA; REBOLLEDO; ASSELIN, 2016; OSSEO-ASARE, 1992; TAPERA; NIKOLOSKI, 2019; YANG *et al.*, 2018; YEPSEN; YÁÑEZ; MANSILLA, 2018; ZHAO *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2015).

1.3 Calcopirita e seu contato com uma solução eletrolítica

Em geral, a calcopirita se comporta como um semicondutor tipo-n como consequência de um leve excesso de metal em sua estrutura, amostras naturais de calcopirita tipo-p são raras e não há indicação que impurezas possam afetar no seu tipo e na sua resistividade (PRIDMORE; SHUEY, 1976). Outras propriedades da calcopirita estão listadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades da calcopirita.

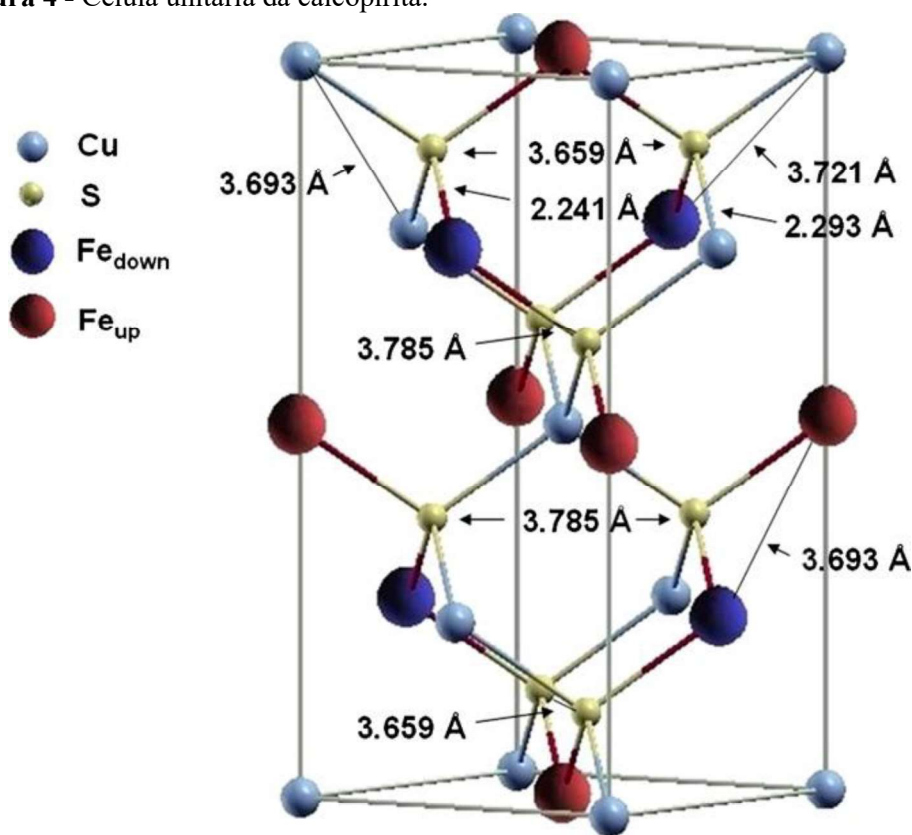
Dureza de Mohs	3,8
Massa molar	183,51 g mol ⁻¹
Densidade	4,088 g cm ⁻³
Ponto de fusão	1135 K

Fonte: Lide (2009).

A calcopirita, *khalkos* (cobre em grego) + pirita (pirita de cobre) é um mineral primário encontrada com cor amarelo latão escuro, possui estrutura cristalina parecida com a esfalerita (ZnS), mas com o dobro do seu tamanho de célula, sistema cristalino tetragonal, classe

escalenoédrica-tetragonal ($\bar{4}2/m$), cada átomo de Cu e Fe formam coordenação tetraédrica com quatro átomos de S, cada átomo de S (dispostos em camadas em arranjo de cúbico compacto) forma coordenação tetraédrica com dois átomos de Cu e dois átomos de Fe, há semi-malhas sucessivas na direção do eixo “c” com posições intermutáveis de Cu e Fe, grupo espacial $\bar{4}2d$, malha unitária $a_0 = b_0 = 5,281 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,401 \text{ \AA}$ e Z (número de unidades da fórmula por célula unitária) = 4 (NAVARRO; ZANARDO; MONTIBELLER, 2017). A estrutura cristalina da calcopirita pode ser vista na Figura 4:

Figura 4 - Célula unitária da calcopirita.



Fonte: de Oliveira e Duarte (2010).

A estrutura eletrônica mais estável da calcopirita é antiferromagnética (momento magnético líquido igual a zero) à temperatura ambiente, com os spins dos dois átomos de Fe (tetraedricamente ligados no mesmo átomo de S ao longo do eixo-c) anti-paralelos (DE OLIVEIRA; DUARTE, 2010; DONNAY *et al.*, 1958). Modelos iônicos de ligação baseadas em evidências provenientes de técnicas físico-químicas, como a Espectroscopias de Mössbauer, de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) e de Absorção de Raios-X (XAS), suportam fortemente que a calcopirita possui predominantemente estados iônicos “Cu⁺Fe³⁺(S²⁻)₂”, isto é, o cobre

monovalente ($3d^{10}$) e o Fe trivalente ($3d^5$) (GREENWOOD; WHITFIELD, 1968; LI *et al.*, 2013; MUSSEL *et al.*, 2007; NAKAI *et al.*, 1978; PEARCE, 2006).

A compreensão da estrutura eletrônica e de ligação da calcopirita podem ser aprimoradas pelas Teoria do Orbital Molecular (TOM) e da Banda dos Sólidos, esses conceitos estão intimamente relacionados com a eletroquímica de semicondutores, os quais podem determinar a transferências de carga entre os níveis de energia dos pares redox da fase aquosa e da calcopirita (CRUNDWELL, 1988b; OSSEO-ASARE, 1992). Esses conceitos foram explorados com mais detalhes nos próximos tópicos.

1.3.1 Orbitais Moleculares e Diagrama de nível de energia

A noção de tratar o elétron não apenas como partícula, mas também como onda, provém do pioneirismo na aplicação de ideias quânticas aos sistemas atômicos, mais precisamente a partir do modelo de Niels Bohr publicado em 1913, que postulou a quantização da energia do átomo, no qual a irradiação ou absorção de energia ocorreria pela transição do elétron entre estados estacionários. Posteriormente, a mecânica quântica, na sua versão ondulatória, descreve o elétron por funções de onda (equação matemática ondulatória), que sozinhas não tem significado físico. O quadrado da função de onda calcula a probabilidade da presença do elétron em um determinado volume (densidade de probabilidade eletrônica). Com isso, a noção mecânica de orbita é substituída pela noção de orbital, a qual pode ser definida como a região com maior probabilidade de se encontrar o elétron (MORTIMER, 1992).

O conjunto de ideias, na qual os elétrons ocupam orbitais chamados orbitais moleculares, que se estendem por toda molécula e podem ser descritos em funções de onda é chamado de Teoria do Orbital Molecular (TOM). Nessa teoria, os orbitais moleculares são formados pela combinação linear de orbitais atômicos com energia similar dos átomos da molécula (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018).

Orbital atômico é um termo utilizado para a solução da função de onda de um elétron, a função de onda, por sua vez, é a solução da equação de Schrödinger (KITTEL, 2005, cap. 6). Segundo a mecânica quântica, o elétron reside em uma região de energia quantizada, que pode ser derivada pela equação de Schrödinger, as energias dos elétrons dos átomos, que, por exemplo, formam uma rede cristalina, são limitados em orbitais e restritas em bandas de energia (ROPP, 2004, p. 18). Desse modo, as bandas de energia da calcopirita, bem como de outros semicondutores, metais e isolantes, podem ser formadas a partir dos seus diagramas de energia.

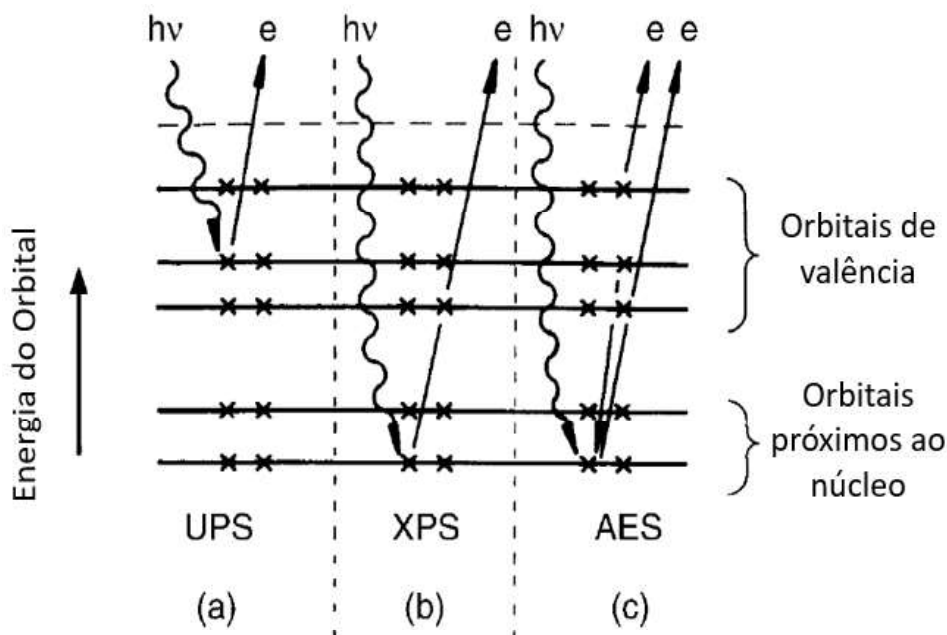
O diagrama de nível de energia de orbitais moleculares é construído em função das energias relativas dos orbitais atômicos dos átomos da molécula. Então, a fim de se construir o diagrama de nível de energia de uma molécula, a sua configuração eletrônica pode ser deduzida com a distribuição de seus elétrons aos orbitais moleculares conforme os princípios de construção (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018):

- Elétrons são distribuídos seguindo a ordem crescente de energia dos orbitais moleculares;
- Elétrons são distribuídos com spins paralelos em orbitais moleculares de mesma energia, isto é, os orbitais moleculares de mesma energia são inicialmente ocupados com apenas um elétron (Regra de Hund);
- Elétrons não podem ter os mesmos números quânticos, assim sendo, elétrons no mesmo orbital são emparelhados com spins de sinais opostos (Princípio de exclusão de Pauli).

Desse modo, quando orbitais atômicos de mesmo sinal se combinam, formam-se orbitais ligantes (com menor energia que os orbitais atômicos), que ao serem preenchidos por elétrons, forma-se uma ligação química. Quando orbitais atômicos de sinais opostos se combinam, formam-se orbitais antiligantes (com maior energia que os orbitais atômicos). Quando N orbitais atômicos se combinam, formam-se N orbitais moleculares. Como orbitais moleculares de moléculas poliatômicas são muito difíceis de serem calculadas, computadores são utilizados para processar programas matemáticos para a resolução da sua equação de Schrödinger, assim, teoricamente se determina as energias dos seus orbitais moleculares a partir da combinação linear dos orbitais atômicos dos seus átomos (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018).

Também é possível medir experimentalmente as energias dos orbitais moleculares por espectroscopia fotoeletrônica, na qual um bombardeamento com fótons monocromáticos com energia suficiente para ejetar elétrons de átomos ou moléculas é aplicado (HOLLAS, 2004), três de suas técnicas experimentais estão representadas na Figura 5:

Figura 5 - Fenômenos envolvidos na Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios Ultravioleta (UPS) (a), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) (b) e na Espectroscopia Eletrônica de Auger (AES) (c).



Fonte: Hollas (2004), modificado.

A Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e a Espectroscopia Eletrônica de Auger (AES) utilizam fótons de alta energia para remover elétrons mais próximos do núcleo atômico, por sua vez, a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios Ultravioleta (UPS) usa radiação ultravioleta para remoção de elétrons na camada de valência.

1.3.2 Bandas de Energia e o modelo de banda da calcopirita

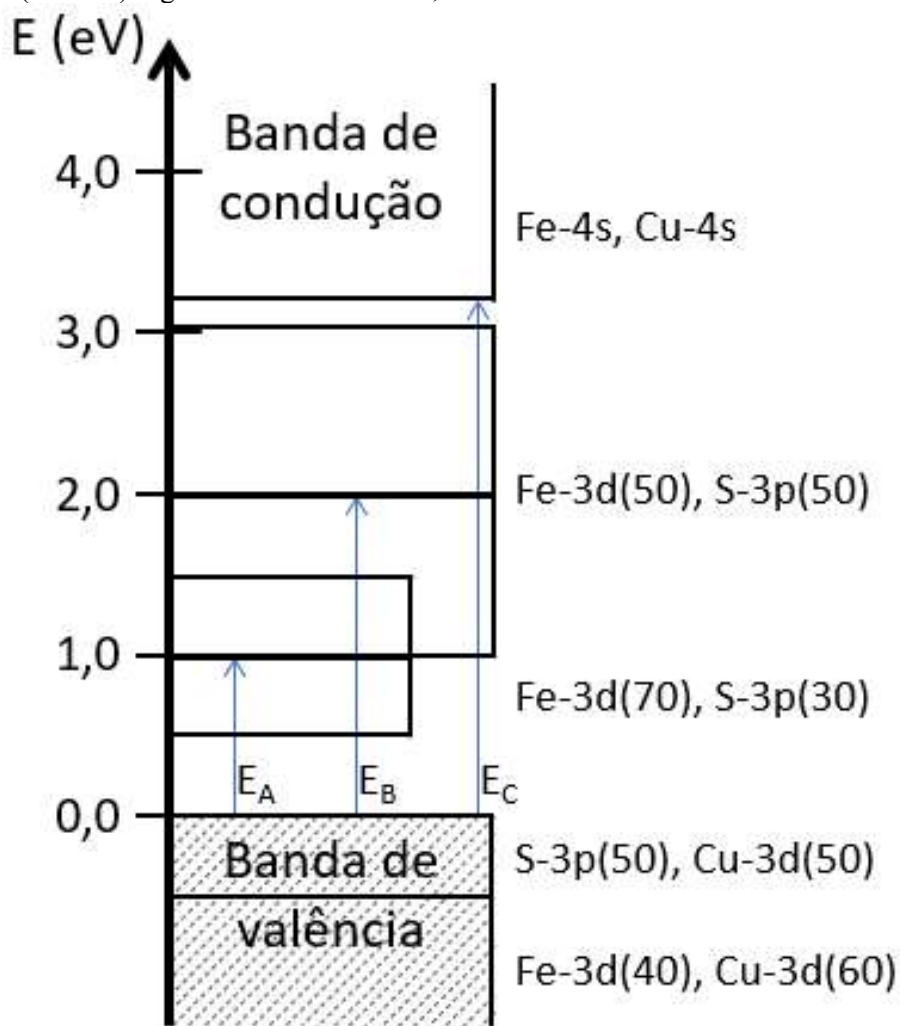
A condução de eletricidade ou de transferências de cargas de semicondutores, por exemplo da calcopirita, pode ser explicada por uma extensão da Teoria do Orbital Molecular: a Teoria de Bandas dos Sólidos. Para uma estrutura cristalina, formada por vários mols de átomos ou íons, a quantidade de orbitais (representados por níveis de energia) é enorme, pois cada átomo em uma rede cristalina contribui com seus respectivos orbitais atômicos na construção dos orbitais moleculares (OSSEO-ASARE, 1992). Essa enorme quantidade de orbitais moleculares fazem com que os seus níveis de energia fiquem muito próximos, gerando níveis de energia contínuo, que é chamado de bandas de energia. Esses orbitais podem ter caráter ligante, anti-ligante e não-ligante (CRUNDWELL, 2021).

A ilustração das bandas de energia é geralmente feita por um “modelo de banda”, que representam os estados de energia de qualquer sólido, os quais podem ser isolantes (largo

intervalo entre as bandas de energia), metais (pequeno ou nenhum intervalo entre as bandas de energia) e semicondutores (estrito intervalo entre as bandas de energia) (ROPP, 2004, p. 18).

De modo geral, um diagrama de energia simplificado mostra a banda de condução, região formada por orbitais moleculares vazios ou incompletos, a banda de valência, região onde os elétrons ocupam os orbitais moleculares disponíveis e intervalo entre as bandas de energia, que há muitos poucos ou nenhum estados eletrônicos (baixa densidade de estados), esta faixa de energia também é chamada de *energy gap* (E_g) (XU; SCHOONEN, 2000). A calcopirita possui uma estrutura eletrônica complexa, como mostra seu esquema de diagrama de nível de energia (Figura 6) proposto por Oguchi Sato e Teranishi et al. (1980):

Figura 6 - Esquema de diagrama de bandas de energia da calcopirita baseado nas propriedades óticas da CuFeS_2 . A composição dos orbitais e sua razão (entre parênteses) de cada nível de energia foi obtido a partir do estudo teórico de Kambara (1974). Fe-4s, Cu-4s são os orbitais moleculares não ocupados de menor energia da banda de condução, Fe-3d, S-3p são orbitais que constituem bandas vazias entre as bandas de condução e de valência, S-3p, Cu-3d são os orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO) seguida de orbitais Fe-3d, Cu-3d.



Fonte: Oguchi et al. (1980) e Kambara (1974), modificado.

De acordo com a Figura 6 (KAMBARA, 1974; OGUCHI; SATO; TERANISHI, 1980):

- a banda inferior de condução é composto pelos orbitais Fe-4s, Cu-4s e está 3,2 eV acima do topo da banda de valência (energia E_C , também chamado de *fundamental gap*);

- a banda superior de valência é formada pelos orbitais S-3p, Cu-3d (HOMO: sigla em inglês para orbital molecular ocupado de maior energia), seguida dos orbitais Fe-3d, Cu-3d;

- Há também bandas 3d vazias (isto é, não ocupada por elétrons) de composição Fe-3d misturadas com orbitais S-3p localizadas entre as bandas de condução e de valência. Essas bandas 3d estão relacionadas entre si e com a banda de valência 3d, assim sendo, a largura das bandas Fe-3d, S-3p vazias não pode ser inequivocamente determinada. Então, a largura das bandas Fe-3d, S-3p vazias mostradas na Figura 6 pode ser considerada como seu limite máximo;

- E_A e E_B são as energias associadas aos máximos da densidades conjunta de estado localizadas entre as bandas de valência e de condução. Assim, a luz pode excitar elétrons da banda de valência para três diferentes níveis (E_A , E_B e E_C), propiciando um espectro de absorção mais complexo do que o esperado de um único *band gap*. A absorção na borda do *band gap* (também chamado de borda de absorção óptica, *optical band gap* ou apenas de borda de absorção) da calcopirita é relatada de ser aproximadamente 0,6 eV (TERANISHI; SATO, 1975), que é a excitação de um elétron da banda de valência para a banda Fe-3d, S-3p vazia. As absorções E_B e E_C representam as excitações da banda de valência para o nível formado pelos orbitais vazios Fe-3d, S-3p e para a banda de condução, respectivamente, com valores de 2 e 3,2 eV (Figura 6).

Crundwell (2021) elaborou um modelo teórico de dissolução oxido-redutiva da calcopirita a partir de sua estrutura eletrônica: para uma efetiva lixiviação oxidativa, elétrons precisam ser removidos de orbitais ligantes, por sua vez, para uma efetiva dissolução redutiva, elétrons devem ser inseridos em orbitais anti-ligantes. Neste modelo, a característica não-ligante dos orbitais S-3p, Cu-3d na parte superior da banda de valência influencia negativamente na taxa de dissolução anódica ou oxidativa, uma vez que a remoção de um elétron de orbitais não-ligantes não propicia quebra de ligação ou pelo menos resulta em uma lenta cinética de dissolução, apesar de termodinamicamente espontânea.

O modelo de Crundwell (2021) explica o porquê da baixa cinética de extração de cobre da calcopirita em potenciais de solução altos (como discutido na Seção 1.2) ou a necessidade de aplicação de elevados potenciais (também chamado de potencial “transpassivo” ou de dissolução “transpassiva” pelos defensores da passivação) para se observar aumento de corrente anódica (CRUNDWELL, 2015; CRUNDWELL *et al.*, 2015; GHAREMANINEZHAD;

DIXON; ASSELIN, 2013; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010). Provavelmente, a aplicação de elevados potenciais anódicos possibilita a retirada de elétrons dos orbitais Fe-3d, Cu-3d (Figura 6) de caráter ligante devido a formação de uma camada de inversão, que acarretaria acúmulo de buracos na banda de valência e quebra das ligações da calcopirita e, conseqüentemente, causaria sua dissolução oxidativa (buraco significa que está faltando um elétron em um orbital de ligação). Além disso, a maior facilidade de lixiviar a calcopirita redutivamente (também discutido na Seção 1.2), seria explicado pela inserção de elétrons nos orbitais antiligantes Fe-4s, Cu-4s da banda de condução (CRUNDWELL, 2021; GERISCHER, 1990; TOSSELL *et al.*, 1982; VAUGHAN; TOSSELL, 1983), ou até mesmo nos níveis vazios Fe-3d, S-3p 2e e 4t₂ de caráter antiligante.

Desse modo, a compreensão da estrutura eletrônica da calcopirita pode proporcionar novas ideias e estratégias para sua efetiva dissolução hidrometalúrgica. A fim de lidarmos com os fenômenos envolvidos no contato semicondutor-eletrólito, foram revistos alguns conceitos de semicondutores e de sua eletroquímica em meio aquoso na presença de pares-redox.

1.3.3 Eletroquímica de semicondutores

Os semicondutores apresentam um intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução com energias próximas e concentração limitada de portadores de carga. Em semicondutores, elétrons podem ser excitados either thermally or photochemically da banda de valência à banda de condução quando a energia fornecida é superior que seu *band gap*, tanto os elétrons na banda de condução quanto os buracos deixados na banda de valência contribuem com a condutividade elétrica (CRUNDWELL *et al.*, 2021; GERISCHER, 1990; KITTEL, 2005, cap. 8), os buracos são movidos pelo deslocamento de um elétron para essa vacância, pois esta transferência cria outro buraco. Além disso, essa transferência eletrônica da banda de valência à banda de condução compete com a cinética de recombinação do elétron-buraco formado.

A condutividade elétrica ou o transporte de carga em semicondutores é feita por dois tipos de portadores de carga: elétrons e buracos. Os elétrons são os portadores de carga dominantes (ou majoritários) nos semicondutores tipo-n, por sua vez, os buracos são os portadores de carga dominantes nos semicondutores tipo-p. A densidade de portadores de carga de semicondutores, a qual está associada com sua condutividade elétrica, também pode ser aumentada por dopagem, este processo é feito com a adição de impurezas no material, as quais podem aumentar ou diminuir sua quantidade de elétrons, propiciando a formação de

semicondutores extrínsecos tipo-n ou tipo-p, respectivamente (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018). Contudo, o excesso ou falta de elétrons também pode ocorrer pela não estequiometria do material, como dito no Item 1.2, o leve excesso de metal na estrutura da calcopirita a torna um semicondutor intrínseco tipo-n.

É razoável conjecturar que uma efetiva (bio)lixiviação da calcopirita depende do que ocorre na interface entre esse semicondutor intrínseco tipo-n e uma solução eletrolítica. Isto é, uma eficiente (bio)lixiviação procede de condições que evitem uma cinética lenta ou de situação de equilíbrio eletroquímico entre a calcopirita e a solução eletrolítica. O equilíbrio entre essas fases é obtido quando seus potenciais eletroquímicos são os mesmos, o potencial eletroquímico da solução eletrolítica é determinada por seu potencial redox (E_{redox}), por sua vez, o potencial eletroquímico de um semicondutor pode ser definido por seu nível de Fermi (E_F) (BOTT, 1998; MEMMING, 2015, cap. 1).

Então, objetivando evitar uma situação de cinética lenta ou de equilíbrio eletroquímico antes da total extração e solubilização do cobre da calcopirita, é fundamental compreender a probabilidade na transferência de carga dos níveis de energia entre as bandas de condução e valência deste semicondutor intrínseco e dos pares redox em solução (CRUNDWELL, 1988b; OSSEO-ASARE, 1992). Além disso, como semicondutores possuem uma concentração limitada de transportadores de carga, sua concentração na superfície da calcopirita pode ser o fator limitante da cinética do processo (GERISCHER, 1990; OSSEO-ASARE, 1992).

1.3.3.1 O nível de Fermi de semicondutores intrínsecos

Considerando que a calcopirita é um semicondutor intrínseco tipo-n, é esperado que seu nível de Fermi esteja entre as bandas de condução e de valência, próximo do meio do *band gap* (E_g). De fato, isso está de acordo com Hamajima et al. (1981), os quais argumentaram que os níveis de energia imediatamente abaixo e acima do nível de Fermi da calcopirita contém orbitais Fe-3d, indicando que o nível de Fermi esteja entre a borda superior da banda de valência (E_V) e as bandas 3d vazias de composição Fe-3d misturadas com orbitais S-3p (Figura 6), em outras palavras, entre os orbitais HOMO (orbitais ocupados de maior energia) e LUMO (orbitais não ocupados de menor energia).

Li et al. (2021) e Bebié et al. (1998) reportaram o nível de Fermi da calcopirita em 5,471 e 5,15 eV abaixo do nível de vácuo (a escala de vácuo absoluta foi abordada na próxima seção). Além disso, Li et al. (2021) argumentaram que orbitais Fe-3d tem considerável contribuição tanto para os orbitais HOMO quanto para orbitais LUMO, seguida dos orbitais S-3p e Cu-3d, isto é, em concordância com a Figura 6, e que esses orbitais estão próximos do nível de Fermi.

Outros estudos também atribuíram proximidade do nível de Fermi de orbitais S-3p e Cu-3d dominando no topo da banda de valência e orbitais LUMO de caráter Fe-3d, orbitais Fe-3d também foram observados em uma ampla faixa de energia, não apenas em orbitais LUMO, misturando-se com orbitais de caráter Cu-3d e S-3p que estão muito próximos ao nível de Fermi (CONEJEROS *et al.*, 2015; DE OLIVEIRA; DUARTE, 2010; PETIAU; SAINCTAVIT; CALAS, 1988; TOSSELL *et al.*, 1982).

O nível de Fermi (E_F) é um parâmetro importante para caracterizar as propriedades eletroquímicas de materiais semicondutores, uma vez que representa o potencial eletroquímico do elétron neste material (OSSEO-ASARE, 1992). Como explanado nas próximas seções, os potenciais eletroquímicos dos elétrons das fases sólida (calcopirita) e líquida (solução eletrolítica), bem como os níveis de energia dos orbitais LUMO e HOMO, determinam a espontaneidade e influenciam na velocidade de reação entre as espécies dessas fases, pois sentidos diferentes de transferência eletrônica podem possuir cinéticas diferentes.

1.3.3.2 O nível de energia dos pares redox em solução

A lixiviação da calcopirita envolve reações eletroquímicas ou transferência de cargas na interface sólido/solução (semicondutor tipo-n/solução eletrolítica). A probabilidade na transferência de cargas depende do nível de energia das espécies na fase líquida e do nível de Fermi (E_F), das bandas de condução (E_C) e de valência (E_V) do sólido (CRUNDWELL, 2015; CRUNDWELL *et al.*, 2015; OSSEO-ASARE, 1992; XU; SCHOONEN, 2000). O caminho preferidos dos elétrons em um sistema eletroquímico é função do potencial eletroquímico (dos elétrons) do sólido, que pode ser determinado pelo seu nível de Fermi (E_F), e do potencial eletroquímico (dos elétrons) da solução, que pode ser representado pelo seu potencial redox (E_{redox}) ou potencial de Nernst dos pares redox (BOTT, 1998; MEMMING, 2015, p. 21 e 142).

Um sistema eletroquímico é definido como um sistema em que há diferença de potencial elétrico entre duas ou mais fases (LEVINE, 2009, cap. 13, p. 400). O potencial elétrico (Φ) em um ponto do espaço é a energia potencial por unidade de carga ($\Phi = V/Q$, Volt = Joule/Coulomb), sendo a energia potencial (V) o trabalho de transportar uma carga Q do infinito (onde não há interações com outras cargas) até um ponto do espaço (b) dentro de um campo elétrico ($V = \lim_{\infty \rightarrow b} w$) (LEVINE, 2009, cap. 13, p. 397). A diferença de potencial elétrico entre fases influencia as energias internas das suas espécies carregadas e, assim sendo, também afeta as equações termodinâmicas que as descrevem.

É importante reiterar que o potencial de Nernst (E) é o potencial elétrico (também chamado de força eletromotriz, fem, apesar de não ser uma força) entre os terminais de uma célula eletroquímica em condições de equilíbrio (a condição de equilíbrio pode ser mantida em um potencial de circuito aberto, isto é, sem passagem de corrente), em outras palavras, a fem da célula ($E = \Phi_R - \Phi_E$) é definida como a diferença de potencial de circuito aberto entre os terminais da célula (LEVINE, 2009, cap. 13, p. 408 e 413). Contudo, apesar do potencial de Nernst ser um potencial elétrico, o mesmo está relacionado com os potenciais químicos das espécies que participam de uma reação eletroquímica em equilíbrio (Equação 1).

$$\sum_i' v_i u_i = -nFE \quad (1)$$

A Equação 1 relaciona a diferença de potencial elétrico aos potenciais químicos das espécies que participam de uma reação eletroquímica no equilíbrio. A quantidade $\sum_i' v_i u_i$ é denominada ΔG (v_i são os números estequiométricos das espécies i , μ_i são os potenciais químicos das espécies i , o apóstrofo na soma significa que os elétrons não estão sendo incluídos), assim, a Equação 1 pode ser escrita como $\Delta G = -nFE$ (LEVINE, 2009, cap. 13, p. 414).

Uma célula eletroquímica pode ser considerada um sistema eletroquímico multifásico onde há diferenças de potenciais entre as fases que resultam em uma diferença líquida de potencial entre seus terminais, essa diferença líquida de potencial pode proporcionar transferência de espécies carregadas entre as fases, uma célula eletroquímica também é um dispositivo capaz de proporcionar reações químicas com energia elétrica (célula eletrolítica) ou de converter energia química em energia elétrica (célula galvânica ou voltaica). Uma reação de célula é definida como uma reação que envolve oxidação e redução dos eletrodos respectivamente dos lados esquerdo e direito do diagrama da célula.

Há uma enorme possibilidade de eletrodos reversíveis que podem ser utilizados em uma célula eletroquímica, então, os eletroquímicos escolheram um eletrodo como padrão de referência para se obter o potencial de eletrodo padrão E° de todos os possíveis eletrodos. Eletrodos podem ser considerados um pedaço de condutor elétrico em contato com um condutor iônico, ou de uma meia célula eletroquímica consistindo de um condutor elétrico mais solução (LEVINE, 2009).

O potencial de eletrodo é frequentemente mal interpretado como a diferença de potencial elétrico entre um ponto no volume da solução eletrolítica e um ponto no condutor sólido, quando na realidade é a contribuição da diferença de potencial elétrico e a diferença de potencial

químico (diferença de energia de Gibbs normalizada pelo número de mols) entre as duas fases (eletrodo e solução eletrolítica), isto é, diferenças entre os níveis de energia das espécies nas duas fases em T e P constantes (TRASATTI, 1986).

A configuração de uma célula eletroquímica pode ser escrita de acordo com o seguinte diagrama:



onde M_1 é o metal que forma o fio (terminal) ou as conexões do instrumento de medição em contato com a solução eletrolítica (S), M é o metal do eletrodo sob medição e M_1' é o outro terminal da célula eletrolítica, M_1 e M_1' são feitos do mesmo metal, o apóstrofo significa que esses terminais diferem apenas pelo estado elétrico, a linha vertical no diagrama da célula eletroquímica indica um limite de fase e uma linha vertical tracejada ou pontilhada indica o limite de fase entre dois líquidos miscíveis. É conveniente substituir $M_1 \mid S$ por um eletrodo de referência, por ser mais específico, reprodutível e estável, isso garante que o potencial de eletrodo possa ser medido apenas contra um sistema de referência, assim sendo, essa quantidade medida é chamada de potencial de eletrodo relativo (TRASATTI, 1986).

O eletrodo de referência escolhido como padrão para soluções aquosas é o eletrodo de hidrogênio $Pt \mid H_{2(g)} \mid H^+_{(aq)}$, que é chamado de eletrodo padrão de hidrogênio (SHE ou NHE). Assim sendo, o potencial padrão de uma reação de eletrodo ou potencial de eletrodo padrão é definido ser o potencial padrão E° para uma célula em temperatura T e pressão P que tem o eletrodo de hidrogênio do lado esquerdo do seu diagrama e o eletrodo de que se fala do lado direito (LEVINE, 2009, cap. 13, p. 417). O potencial do eletrodo padrão para o eletrodo de hidrogênio é zero, pois E° é zero para a célula $Pt \mid H_2 \mid H^+ \mid H_2 \mid Pt$. Uma vez que E° é conhecido em relação a um eletrodo de referência, é possível calcular esse valor em função de outro eletrodo de referência utilizando a Equação 3.

$$E^\circ (\text{par redox vs. eletrodo de referência}) = E^\circ (\text{par redox vs. SHE}) - E^\circ (\text{eletrodo de referência vs. SHE}) \quad (3)$$

onde E° (par redox vs. eletrodo de referência) é o potencial de Nernst do par redox, que se deseja avaliar, versus algum eletrodo de referência (por exemplo o eletrodo de prata-cloreto de prata simbolizado por $Ag \mid AgCl_{(s)} \mid Cl^-_{(aq)}$ ou o eletrodo de calomelano simbolizado por $Hg \mid Hg_2Cl_{2(s)} \mid KCl_{(aq)}$), E° (par redox vs. SHE) é o potencial de Nernst do par redox versus o

eletrodo de hidrogênio ($\text{Pt} \mid \text{H}_{2(\text{g})} \mid \text{H}^+_{(\text{aq})}$) e E° (eletrodo de referência vs. SHE) é o potencial de Nernst do eletrodo de referência em questão versus o eletrodo de hidrogênio. Os valores de E° (eletrodo de referência vs. SHE) são tabelados, por exemplo, o valor do potencial de eletrodo padrão da célula $\text{Pt} \mid \text{H}_{2(\text{g})} \mid \text{H}^+ \text{Cl}^-_{(\text{sat, aq})} \mid \text{AgCl}_{(\text{s})} \mid \text{Ag} \mid \text{Pt}'$ (em circuito aberto) é 0,199 V a 25°C e 1 bar, vários valores de potencial de eletrodo padrão E° (par redox vs. SHE) também são tabelados.

Desse modo, pela Equação 3 é possível obter o potencial padrão do par redox desejado versus qualquer eletrodo de referência (E° (par redox vs. eletrodo de referência)) tendo os valores de E° (par redox vs. SHE) e E° (eletrodo de referência vs. SHE), os quais são normalmente tabelados.

Tendo em vista esses conceitos, é possível vincular a física do estado sólido de semicondutores com a eletroquímica de solução, para este propósito, foi introduzido o conceito de nível de Fermi da solução e do potencial de eletrodo absoluto (GERISCHER, 1990; UOSAKI; KITA, 1986, cap. 1, p. 8).

No equilíbrio, o potencial eletroquímico do(s) par(es) redox em solução e o nível de Fermi do sólido é o mesmo, em outras palavras, os potenciais eletroquímicos dos elétrons no sólido ($\tilde{u}_e^M$) e dos elétrons nos pares redox em solução ($\tilde{u}_e^S$) são iguais ($\tilde{u}_e^M = \tilde{u}_e^S$). Considerando essa relação, nesta condição, o nível de energia do par redox da solução é chamado de nível de Fermi da solução, com o cuidado de ter em mente que é possível essa terminologia porque $\tilde{u}_e^M = \tilde{u}_e^S$ no equilíbrio (UOSAKI; KITA, 1986, cap. 1, p. 13).

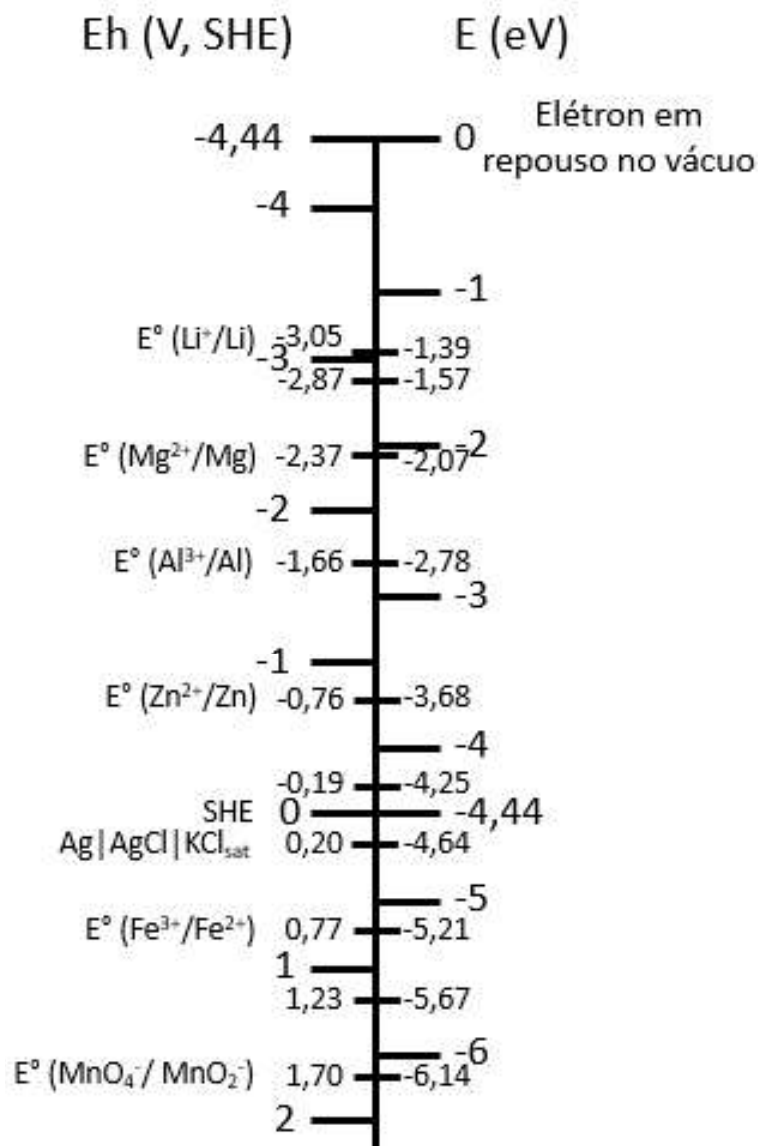
Trasatti (1986) explicou como associar os níveis de Fermi da solução e da fase sólida (ou de um semicondutor), isto é, obter uma comparação significativa entre a eletroquímica e de parâmetros físicos em uma mesma escala de energia com o mesmo nível de referência. Uma vez que o eletrodo padrão de hidrogênio é a referência universal convencional para eletroquímicos, foi determinado o potencial absoluto do eletrodo padrão de hidrogênio em meio aquoso (298,15K) (Equação 4):

$$E^\circ (\text{SHE vs. abs}) = 4,44 \pm 0,02 \text{ V} \quad (4)$$

O potencial absoluto de eletrodo (abs) pode ser definido como a diferença de energia eletrônica entre um ponto dentro do metal (nível de Fermi) e um ponto fora da solução, este ponto no vácuo e fora da solução, mas próxima à superfície da solução, é o chamado estado de referência universal (TRASATTI, 1986). Assim sendo, é possível converter todos os valores relativos dos potenciais de eletrodos de referência para a escala absoluta (*absolute vacuum scale*,

AVS) tendo como referência o elétron em repouso no vácuo (sistema de referência universal), além disso, também compará-los na escala de energia (eV) (Figura 7).

Figura 7 - Correlação de potenciais eletroquímicos (V) e de níveis de energia (eV) para sistema aquoso. SHE: Eletrodo padrão de hidrogênio.



Fonte: Trasatti (1986), modificado.

A partir da Figura 7 é possível converter o valor do potencial redox dos pares em solução medidos em função de algum eletrodo de referência para a escala absoluta (eV), que tem como referência o sistema universal, a associação entre essas escalas é possível pela função de trabalho para a remoção de um elétron no nível de Fermi do eletrodo de referência para o nível do vácuo. Com essa conversão, obtém-se o nível de energia (dos pares redox) da solução (eV), que também é chamado de nível de Fermi da solução ($E_{F,\text{redox}}$) quando está em equilíbrio com

o nível de Fermi do sólido (E_F), isto é, quando $E_{F,\text{redox}} = E_F$ (GERISCHER, 1990; UOSAKI; KITA, 1986, cap. 1, p. 13).

Para se evitar confusão, o potencial de Nernst dos pares redox da solução (ou ‘potencial redox da solução’ ou apenas ‘potencial de solução’, que pode representar o potencial eletroquímico dos elétrons das espécies iônicas em solução), está representado por E_{redox} quando estiver na unidade em energia (eV ou J) e E_s quando estiver com sua unidade em potencial elétrico (V).

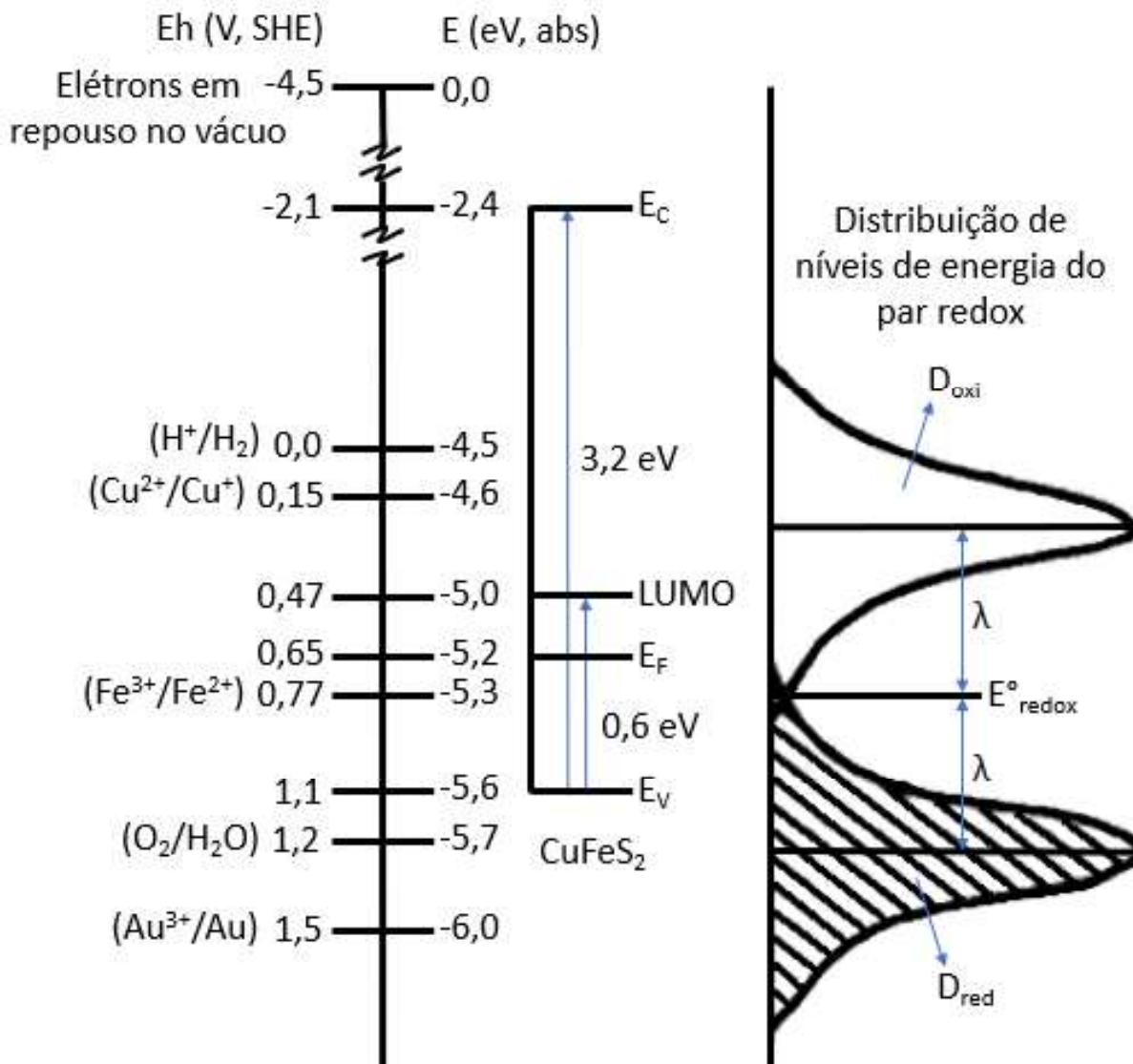
1.3.3.3 Transferência de carga entre a calcopirita e os pares redox da solução no escuro

Por volta dos anos 1960, vários cientistas desenvolveram teorias de transferência eletrônica entre espécies em solução e eletrodos, no campo da eletroquímica, o modelo de Gerischer é geralmente o mais aplicado (MEMMING, 2015, cap. 6, p. 127). No modelo de Gerischer, a transferência de carga é determinada pelos níveis de energia da solução e das energias eletrônicas do sólido, no caso de semicondutores, elétrons só podem ser transferidos via bandas de valência e de condução (MEMMING, 2015, cap. 6, p. 138).

Nessa abordagem, os níveis de energia da solução são influenciadas pelo par redox, considerando por exemplo o par $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} representam respectivamente os níveis de energia desocupados e ocupados por elétrons. Diferente dos sólidos, que têm níveis de energia fixos, os níveis de energia dos íons oxidados e reduzidos ocorrem em diferentes energias porque essas espécies possuem diferentes cargas iônicas e interagem de maneira distinta com os dipolos da água, que podem se mover e girar. Assim sendo, com a transferência eletrônica e mudança de carga da espécie iônica, ocorre uma reorientação da camada de solvatação, isto é, uma reorganização de energia (λ), que também é chamada de processo de relaxamento (MEMMING, 2015, cap. 6, p. 132-142; OSSEO-ASARE, 1992; XU; SCHOONEN, 2000).

A partir do modelo de Gerischer, com a distribuição gaussiana dos níveis eletrônicos de um sistema redox e do potencial redox da solução, é possível obter a localização do nível de energia desses íons em solução (CRUNDWELL, 1988b; MEMMING, 2015, cap. 6, p. 142), assim como mostra a Figura 8.

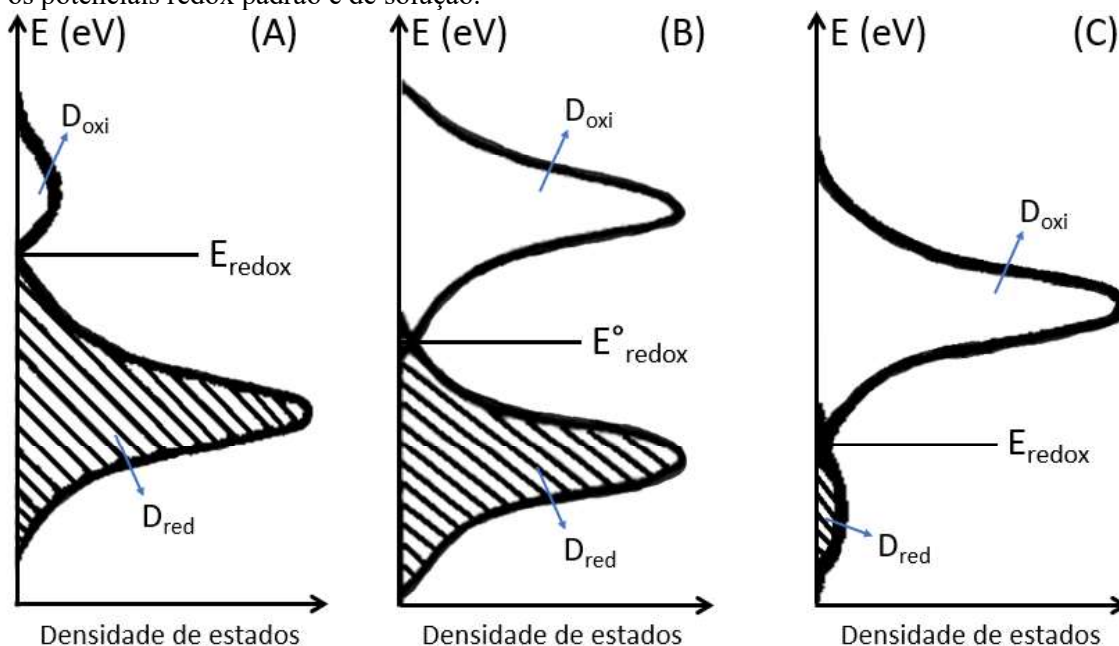
Figura 8 - Comparação dos diagramas de bandas de energia da superfície do semiconductor intrínseco CuFeS_2 e dos níveis de energia dos íons em solução. A escala de correlação entre os potenciais eletroquímicos (V) e os níveis de energia (eV) também está representada. E_C e E_V são respectivamente os níveis de energia das bordas das bandas de condução e de valência. As densidades dos estados de energia desocupados e ocupados (D_{oxi} e D_{red}) são proporcionais a concentração das espécies do sistema redox. λ é a energia de reorganização (processo de relaxamento), que está envolvida na solvatação do par redox. E°_{redox} é o potencial redox padrão.



Fonte: elaborado pelo Autor (2022). Os valores de E° , E_F , E_V , E_C e LUMO foram obtidos nos trabalhos de Bebié et al. (1998), Lide (2009, p. 1174), Oguchi, Sato e Teranishi (1980) e Xu e Schoonen (2000).

O diagrama de nível de energia dos pares redox em solução representado na Figura 8 é uma simplificação do modelo de Gerischer, neste modelo, as densidades dos estados eletrônicos dos níveis de energia desocupados (D_{oxi}) e ocupados (D_{red}) são respectivamente proporcionais às concentrações ou atividade das espécies oxidadas ($[\text{Oxi}]$ ou A_{oxi}) e reduzidas ($[\text{Red}]$ ou A_{red}) do sistema redox (MEMMING, 2015, cap. 6, p. 142), como mostra a Figura 9:

Figura 9 - Diagrama de nível de energia eletrônicas de um sistema redox versus densidade de estados: $a_{\text{red}} \gg a_{\text{oxi}}$ (A); $a_{\text{red}} = a_{\text{oxi}}$ (B); $a_{\text{red}} \ll a_{\text{oxi}}$ (C). D_{oxi} e D_{red} são as densidades dos estados de energia desocupados e ocupados, a_{red} e a_{oxi} são as atividades das espécies reduzidas e oxidadas, E°_{redox} e E_{redox} são os potenciais redox padrão e de solução.



Fonte: Memming (2015), modificado.

Como pode ser observado pela Figura 9, o modelo prevê que a variação na concentração das espécies oxidadas e reduzidas desloca o potencial redox da solução (representado por E_{redox}), uma vez que a interação das espécies redox com o solvente é diferente, causando diferentes posições de energia dos estados de energia ocupados e desocupados (MEMMING, 2015, cap. 6, p. 142).

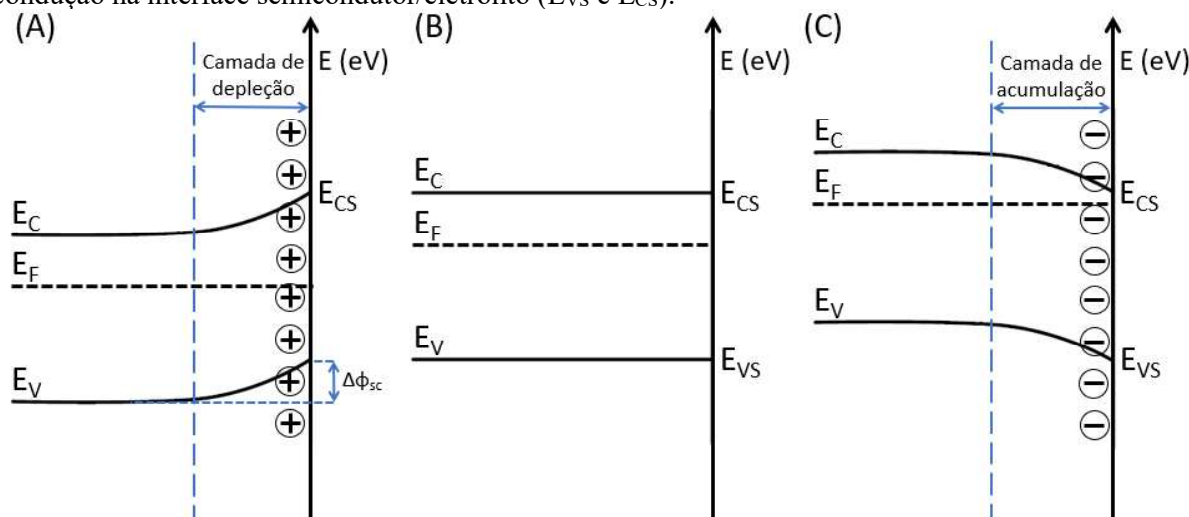
Quando um semicondutor está em contato com uma solução com espécies redox, elétrons são transferidos através da interface semicondutor/eletrólito. A probabilidade de ocorrer e o caminho mais favorecido de uma transferência eletrônica entre o semicondutor e o par redox em solução depende dos seus níveis de energia. Por exemplo, uma das condições para ocorrer uma transferência eletrônica entre a solução eletrolítica e a calcopirita é a aproximação do nível de energia da solução (E_{redox}) em relação as energias dos orbitais LUMO e HOMO da calcopirita (CRUNDWELL, 1988b; GERISCHER, 1990; OSSEO-ASARE, 1992; XU; SCHOONEN, 2000). Se esta condição se estabelecer e, se E_{redox} e o nível de Fermi do semicondutor (E_F) não estiverem no mesmo nível de energia, então, uma transferência de cargas entre o semicondutor e os pares redox em solução surge a fim de se estabelecer o equilíbrio (BOTT, 1998).

A transferência de elétrons torna as fases carregada negativamente ou positivamente, isso afeta a densidade dos estados dos pares redox (Figura 9), a sorção de contra-íons na superfície carregada do semicondutor também influencia a camada dupla de Helmholtz. No lado da interface do semicondutor, o excesso ou falta de cargas é distribuído dentro do sólido até uma distância de cerca de 100-10000 Å, esta faixa é chamada de zona ou camada ou região de carga espacial (BOTT, 1998; GERISCHER, 1990; XU; SCHOONEN, 2000).

Desse modo, comparado com o interior do sólido, o excesso de elétrons próximo à superfície resulta em uma região de carga espacial negativa, que induz os níveis de energia das bandas terem uma curvatura para baixo, por sua vez, a falta de elétrons ocasiona uma curvatura de banda para cima. Por outro lado, há uma situação de banda plana no potencial de banda plana (E_{FB}), isto é, quando não há diferença na concentração de portadores de cargas entre a superfície e o interior do semicondutor (CRUNDWELL, 2015; GERISCHER, 1990; KUMAR; OJHA; GANGULI, 2017; MEMMING, 2015, cap. 2, p. 27 e 104), assim como mostra a Figura 10. Crundwell et al. (2015) estimaram o valor do potencial de banda plana da calcopirita medindo o potencial no início da foto-corrente pelo efeito da luz em função do potencial e pela extrapolação da região linear da curva de Mott-Schottky até intercepção do eixo x ($1/C_{SC}^2 \rightarrow 0$), que forneceram valores de 0,45 e 0,49 V vs. Ag | AgCl | KCl_{3M} (ou -5,1 e -5,2 eV vs. abs), respectivamente.

Além disso, as regiões de carga espacial com falta e excesso de portadores de carga majoritários (elétrons para semicondutores tipo-n e buracos para tipo-p) também são chamadas de região ou camada de depleção e de acumulação, respectivamente (BOTT, 1998; GERISCHER, 1990).

Figura 10 - Efeito do potencial aplicado (E) nas bandas de energia de um semiconductor ideal tipo-n. $E > E_{FB}$: curvatura de banda devido a uma região de depleção de elétrons (A), $E = E_{FB}$: banda plana (B), e $E < E_{FB}$: curvatura de banda devido a uma região de acumulação de elétrons (C). As esferas com sinais + e - representam respectivamente o acúmulo de cargas positivas e negativas. Potencial através da camada de carga espacial ($\Delta\phi_{sc}$), nível de Fermi (E_F), energia da borda inferior da banda de condução (E_C), da borda superior da banda de valência (E_V) e das bordas das bandas de valência e de condução na interface semiconductor/eletrólito (E_{VS} e E_{CS}).



Fonte: Memming (2015), modificado.

A Figura 10 mostra que as posições das bordas das bandas de energia na superfície são fixas, isto está de acordo com as medições de impedância com vários eletrodos semicondutores em soluções aquosas. Isso ocorre devido à forte interação do semiconductor com a água, que é maior do que com os pares redox (MEMMING, 2015, cap. 6, p. 187). Por outro lado, a variação de potencial muda o nível de Fermi e as bordas das bandas no interior do semiconductor, pois variações no potencial ocasionam mudança no potencial através da região de carga espacial ($\Delta\phi_{sc}$), que está relacionado com a concentração de portadores de carga (BOTT, 1998; MEMMING, 2015, cap. 6, p. 187). Consequentemente, as energias das bordas das bandas de valência e de condução na interface semiconductor/eletrólito (E_{VS} e E_{CS}) são diferentes do que E_V e E_C no interior do semiconductor, exceto na condição de banda plana.

A transferência de carga de um semiconductor é função da sua concentração de portadores de carga majoritários. Isto é, o semiconductor se comporta como um metal em uma condição de acumulação (Figura 10.C), pois há excesso de portadores de carga disponíveis, por sua vez, é esperado reações lentas em uma situação de camada de depleção (Figura 10.A), uma vez que semicondutores possuem uma concentração limitada de transportadores de carga e sua concentração na região de carga espacial pode ser a taxa limitante do processo (BOTT, 1998; CRUNDWELL, 2015; CRUNDWELL *et al.*, 2015; GERISCHER, 1990; OSSEO-ASARE, 1992).

Entretanto, em potenciais suficientemente maiores que na condição da Figura 10.A, é possível a formação de uma camada de inversão, quando há aproximação do nível de Fermi e acúmulo de buracos na banda de valência (GERISCHER, 1990). Nesta condição, ocorre decomposição oxidativa do semiconductor pelos buracos gerados, que seria a chamada dissolução “transpassiva” da calcopirita observada em elevados potenciais anódicos (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010).

Assim sendo, segundo as premissas da eletroquímica de semicondutores, considerando o contato entre semiconductor e pares redox, como por exemplo o sistema calcopirita e o par $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ (par mais comumente utilizado em processos hidrometalúrgicos), é esperado uma eficiente lixiviação da calcopirita em uma situação que promova aumento da sua concentração de portadores majoritários, isto é, em maiores concentrações de Fe^{2+} (Figura 10.C).

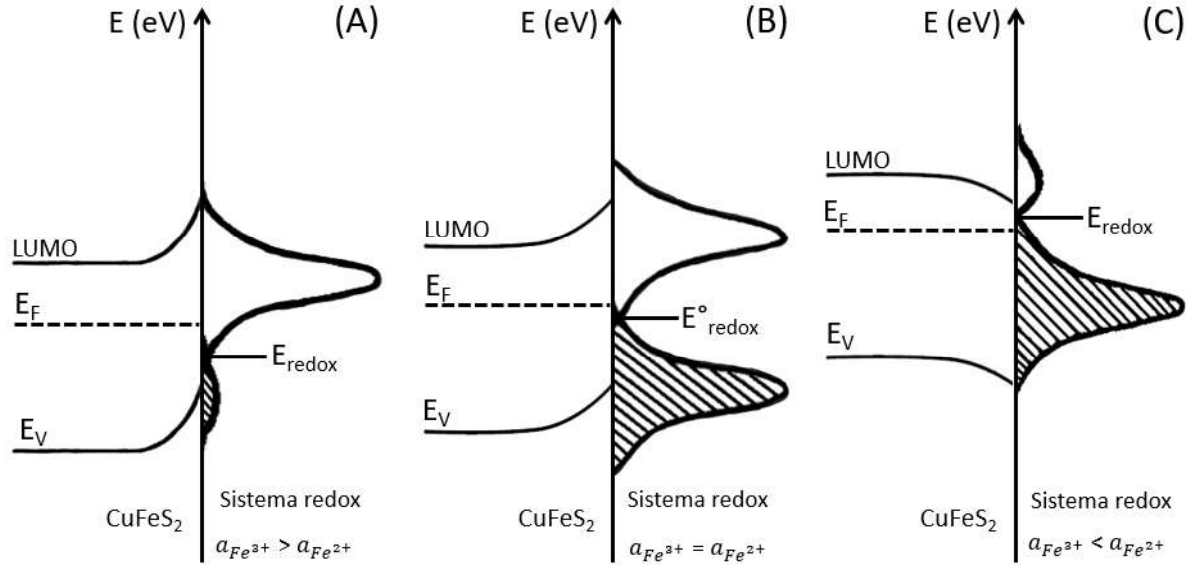
Como a calcopirita é um semiconductor tipo-n, o aumento na concentração de elétrons na sua região de carga espacial provocaria uma região de acumulação, que proporcionaria reações em sua superfície. Alguém poderia tentar uma situação de camada de inversão, contudo, não foi encontrado na literatura científica potencial de solução alto o suficiente apenas com uso do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que cause uma eficiente dissolução oxidativa da calcopirita com a remoção de elétrons diretamente da banda de valência, como observado na aplicação de potencial elétrico externo com uso de eletrodos.

No modelo apresentado por Gerischer, a transferência de elétrons entre um sistema redox e um sólido ocorre de um estado ocupado (nível ou banda de energia ocupado por elétron) para um estado vazio (nível ou banda de energia desocupado por elétron) (MEMMING, 2015, cap. 6, p. 143). O caminho mais favorecido da transferência dos elétrons entre um semiconductor e a solução eletrolítica depende dos seus níveis E_F e E_{redox} , respectivamente.

Considerando suficiente proximidade de E_C ou E_V com E_{redox} , tendo os níveis em energia (Joule ou eV), se $E_F < E_{\text{redox}}$, elétrons são preferencialmente transferidos dos pares redox para o semiconductor, se $E_F > E_{\text{redox}}$, elétrons são preferencialmente transferidos do semiconductor para os pares redox, pois essa transferência é energeticamente favorável (BOTT, 1998; OSSEO-ASARE, 1992; XU; SCHOONEN, 2000).

Então, a partir da teoria de Gerischer e dos princípios da eletroquímica de semicondutores, é apresentado um novo modelo de lixiviação da calcopirita com par redox $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ (Figura 11).

Figura 11 - Diagramas de energia para a interface calcopirita (semicondutor intrínseco tipo-n) e do par redox $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ na escala de energia (eV) em três condições: $a_{\text{Fe}^{3+}} > a_{\text{Fe}^{2+}}$ (A), $a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Fe}^{2+}}$ (B) e $a_{\text{Fe}^{3+}} < a_{\text{Fe}^{2+}}$ (C). LUMO é E_V é o nível de energia da borda da banda de valência, E_F é o nível de Fermi da calcopirita, E_{redox} é o nível de energia do par $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, $a_{\text{Fe}^{2+}}$ e $a_{\text{Fe}^{3+}}$, são as atividades das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente.



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

A Figura 11 demonstra condições em um instante de tempo quando $E_F \neq E_{\text{redox}}$ (não há equilíbrio eletroquímico), contudo, a preferência de transferência de carga líquida não é a mesma nessas três situações. A Figura 11.B foi escolhida para exemplificar a condição padrão, isto é, quando $E_{\text{redox}} = E^{\circ}_{\text{redox}} = -5,2 \text{ eV}$ (vs. AVS) ou $E_S^{\circ} = 0,77 \text{ V}$ (vs. SHE). Note que $E_F > E^{\circ}_{\text{redox}}$, ou seja, o contato entre as fases gera uma camada de depleção na região de carga espacial da calcopirita devido a transferência de elétrons desta para os níveis de energia desocupados do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Há uma maior região de depleção na condição com maiores concentrações de Fe^{3+} (Figura 11.A), pois uma maior quantidade de elétrons são removidos da superfície da calcopirita pela ação oxidante dos íons Fe^{3+} . Tanto na condição 10.A quanto na 10.B são esperadas lentas taxas de reação devido à diminuição na concentração de portadores de carga majoritários (elétrons) na superfície da calcopirita (BOTT, 1998; CRUNDWELL, 1988b; GERISCHER, 1990), em outras palavras, é expectável uma ineficiente lixiviação da calcopirita nestas condições oxidativas. De fato, vários estudos demonstraram cinética de dissolução lenta em altas concentrações de Fe^{3+} ou em potencial de solução alto (CÓRDOBA *et al.*, 2008; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2000; TIAN *et al.*, 2021; VELÁSQUEZ-YÉVENES; NICOL; MIKI, 2010; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010; ZHAO *et al.*, 2019).

Como mostra a Figura 11.C, há uma região de acumulação em maiores concentrações de Fe^{2+} , isso é causado pela transferência de elétrons do par redox para a calcopirita, pois $E_F < E_{\text{redox}}$. O aumento da concentração de portadores de carga majoritários disponíveis para transferência eletrônica propicia reações mais rápidas, que podem promover uma eficiente lixiviação da calcopirita. Além disso, observe a proximidade de E_{redox} com LUMO (Figura 11.C), que é uma das condições para uma eficiente transferência eletrônica (CRUNDWELL, 1988b; OSSEO-ASARE, 1992; XU; SCHOONEN, 2000).

Note também que a borda inferior dos orbitais não ocupados de menor energia (LUMO) não é a borda da banda de condução da calcopirita (Figuras 8 e 11), isto está de acordo com o trabalho de Oguchi, Sato e Teranishi (1980). Essa constatação indica que os elétrons transferidos do par redox para a calcopirita ocorre via bandas Fe-3d, S-3p vazias entre as bandas de valência e condução, pois o nível de energia da borda inferior da banda de condução (E_C) está muito distante de E_{redox} (Figuras 6 e 8).

A propósito, é reportado na literatura científicas maiores taxas de extração de cobre de minério calcopirítico em condições quando $[\text{Oxi}] < [\text{Red}]$ ou em menores potenciais de solução (BARR *et al.*, 1992; BEVILAQUA *et al.*, 2014; GU *et al.*, 2013; HIROYOSHI *et al.*, 2001; MASAKI *et al.*, 2018; RISSONI TOLEDO *et al.*, 2022; SANDSTRÖM; SHCHUKAREV; PAUL, 2005; SANTOS *et al.*, 2017; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2002; WATLING, 2013; YANG *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2015). Isso corrobora com o modelo semicondutivo da lixiviação da calcopirita explicado e representado pela Figura 11.C, e é por esse caminho, pela lixiviação redutiva da calcopirita, que esse presente trabalho visou explorar.

Ademais, é importante evidenciar que a transferência de elétrons também pode ser mediada por estados superficiais (não consideradas na Figura 11), isto é, níveis de energia adicionais no *band gap*, que podem oferecer um caminho alternativo para a transferência eletrônica (como da banda de valência para a banda de condução) ou onde elétrons podem ser “aprisionados” e mais facilmente removidos por agentes oxidantes (CRUNDWELL, 2021; CRUNDWELL *et al.*, 2015; GERISCHER, 1990; MEMMING, 2015, p. 24; OSSEO-ASARE, 1992). Por exemplo, durante uma decomposição anódica, elétrons desemparelhados em átomos menos nucleofílicos podem ficar situados em estados superficiais, dependendo da sua posição de energia, esses elétrons podem ser injetados na banda de condução ou capturados pelas espécies redox da solução (GERISCHER, 1990). Por outro lado, estados superficiais também podem propiciar a recombinação elétron-buraco na superfície, que compete com a transferência eletrônica entre o semicondutor e o eletrólito (KELLY; MEMMING, 1982).

Uma possível influência de estados superficiais na dissolução da calcopirita foi teorizada por Crundwell et al. (2015), em que o valor limitante de corrente em potenciais anódicos muito altos (próximo de 0,85 V vs. $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{3\text{M}}$) é causado pela saturação de buracos no restrito número de orbitais por faixa de energia dos estados superficiais. Assim, mais estudos são necessários para investigar os possíveis efeitos de estados superficiais nas reações entre calcopirita e solução eletrolítica.

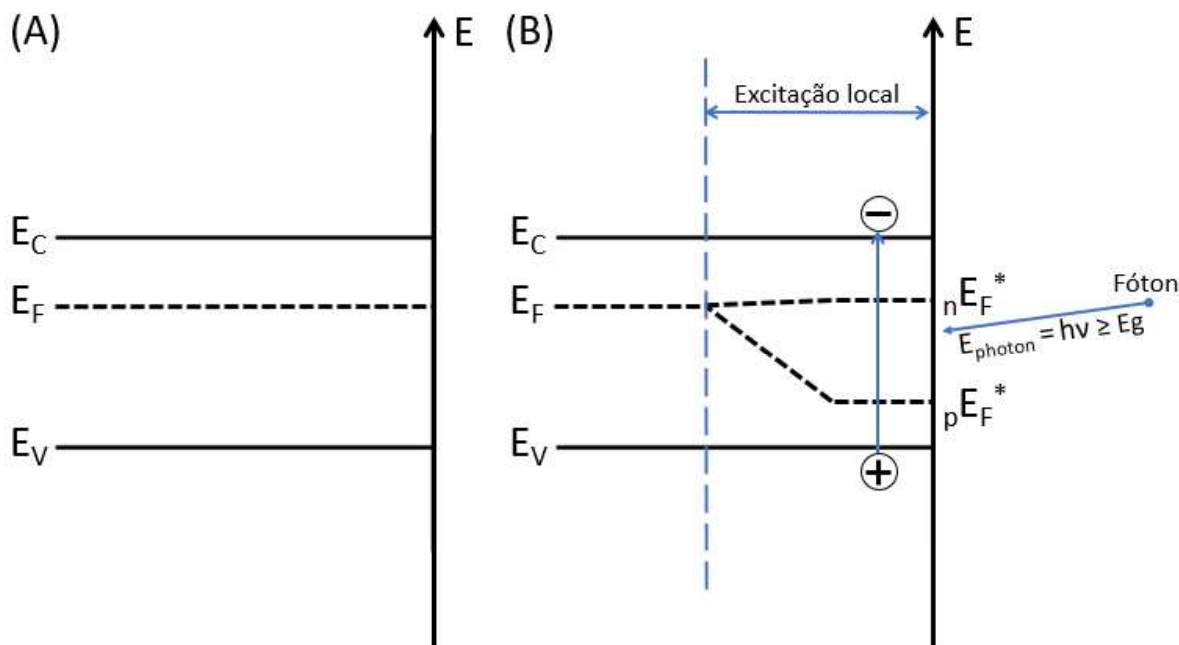
Além disso, a próxima subseção (1.3.3.4) trata da foto-(bio)lixiviação da calcopirita, que apesar de não ter sido experimentada nessa Tese, uma revisão bibliográfica foi feita para situar possíveis novos trabalhos.

1.3.3.4 Transferência de carga entre a calcopirita e os pares redox da solução sob adequada iluminação

Apesar de baixas cinéticas de lixiviação da calcopirita em condições de maiores potenciais de solução no escuro (Figura 11), a velocidade dessas reações pode ser dramaticamente aumentada com irradiação luminosa com energia suficiente para superar o *band gap*, uma vez que a concentração e energia livre dos portadores de carga minoritários varia consideravelmente sob iluminação (GERISCHER, 1990). É esperado foto-correntes ou reações fotoquímicas envolvendo semicondutores sob irradiação de luz com energia suficiente para excitação eletrônica (CRUNDWELL, 2021; CRUNDWELL *et al.*, 2021; GERISCHER, 1990; MEMMING, 2015; XU; SCHOONEN, 2000). De fato, Crundwell et al. (2015) mostraram que a luz afeta a dissolução anódica da calcopirita, aumentando sua taxa de reação. Este foto-efeito pode produzir um par elétron-buraco (e^- e h^+) e propiciar significativas estratégias na dissolução foto-oxidativa da calcopirita.

Assim, é importante o conceito de nível de quasi-Fermi (E_F^*) para descrever a energia livre dos portadores de carga minoritários sob condições de excitação eletrônica por absorção de luz. No equilíbrio, a energia livre dos elétrons e buracos no semicondutor é a mesma, $E_F = {}_nE_F^* = {}_pE_F^*$, isto é, a geração e recombinação de pares elétrons-buracos são iguais. Mas sob iluminação, a situação de equilíbrio pode ser perturbada pela excitação eletrônica (GERISCHER, 1990; MEMMING, 2015, p. 211), como demonstra a Figura 12.

Figura 12 - Nível de Fermi em condição de equilíbrio no escuro (A) e não equilíbrio sob iluminação (B) de um semiconductor tipo-n. Por causa do alcance da luz, a excitação dos pares elétrons-buracos é proeminente na superfície do semiconductor, onde a geração de pares buracos-elétrons é maior que sua recombinação (condição fora do equilíbrio). E_F , nE_F^* , pE_F^* , E_{photon} , E_g , E_C e E_V são os níveis de energia do nível de Fermi, de quasi-Fermi dos portadores majoritários e minoritários, do fóton, do *band gap* e das bordas das bandas de condução e de valência, respectivamente. h e v são a constante de Planck e a frequência do fóton.



Fonte: Memming (2015), modificado.

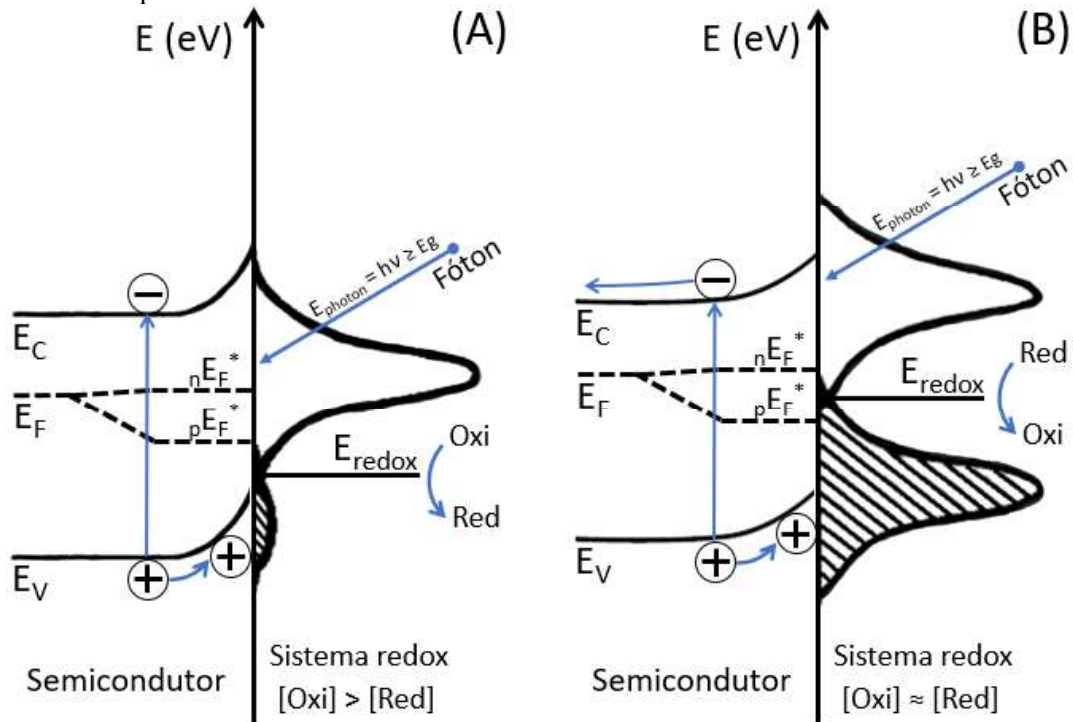
A foto-excitação propicia maior variação no potencial eletroquímico dos portadores de carga minoritários (pE_F^*), que estão em menores concentrações (Figura 12). A diferença dos níveis de quasi-Fermi em comparação com o nível de Fermi no interior do semiconductor é maior perto da superfície por causa da penetração luminosa, desse modo, a recombinação e geração de pares elétrons-buracos fora da excitação local está mais próxima do equilíbrio. Assim como o nível de Fermi, os níveis de quasi-Fermi produzem a força termodinâmica, que pode conduzir uma reação eletroquímica (MEMMING, 2015, p. 22), ou seja, a posição dos níveis de quasi-Fermi em relação ao nível de energia do eletrólito em solução determinará o sentido espontâneo da transferência eletrônica.

Sob a perspectiva da eletroquímica de semicondutores, a foto-excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução gera um buraco na banda de valência (Figura 12). Esse elétron foto-excitado pode ser mais facilmente transferido para os estados de energia desocupados (D_{oxi}) do eletrólito e, então, o foto-buraco induzido alcança a superfície do semiconductor, causando sua dissolução. Esse processo é chamado de injeção de buracos (na banda de valência), além disso, também é possível propiciar a oxidação do eletrólito sob

excitação luminosa (CRUNDWELL, 2021; CRUNDWELL *et al.*, 2021; GERISCHER, 1990; MEMMING, 2015, p. 219; XU; SCHOONEN, 2000).

Portanto, diferentemente da situação no escuro, a transferência de elétrons sob irradiação de luz entre a calcopirita e o eletrólito pode ocorrer de forma mais eficiente mesmo sob condições de depleção de portadores majoritários na região de carga espacial (Figura 13).

Figura 13 - Efeito da luz no mecanismo de dissolução de um semiconductor tipo n em contato com uma solução eletrolítica. Foto-oxidação do semiconductor (A). Foto-rredução do semiconductor (B) pela formação de um par elétron-buraco após a absorção de luz. E_F , nE_F^* , pE_F^* , E_{redox} , E_{photon} , E_g , E_C e E_V são os níveis de energia do nível de Fermi, de quasi-Fermi dos portadores majoritários e minoritários, dos pares redox, do fóton, do *band gap* e das bordas das bandas de condução e de valência, respectivamente. $[Oxi]$, $[Red]$, h e v são as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas, a constante de Planck e a frequência do fóton.



Fonte: Gerischer (1990) e Memming (2015), modificado.

A foto-oxidação (A) ou foto-rredução (B) do semiconductor depende da posição dos seus níveis de energia e dos pares redox, e da proximidade de E_{redox} de E_C e E_V . Como pode ser observado na Figura 13, a foto-oxidação do semiconductor é a injeção de buracos (portadores minoritários) na sua banda de valência ou a transferência dos elétrons da banda de valência para os estados de energia desocupados do sistema redox, por sua vez, a foto-rredução é a injeção de portadores minoritários no sistema redox ou a transferência de elétrons para o semiconductor.

Os pares redox são importantes por propiciar espécies reduzidas ou oxidadas para as reações catódicas e anódicas. Por exemplo, na ausência de um agente oxidante que receba

elétrons da banda de valência (equivalente a injeção de buracos), como mostrado na Figura 13.A, a redução de íons H^+ seria a única reação catódica disponível, mas impossibilitada devido a distância entre seu E_{redox} e E_{CV} ou da diferença entre E_{redox} e pE_F^* , que precisa ser $E_{redox} < pE_F^*$. Além disso, os pares redox modificam a distribuição dos portadores de carga na região de carga espacial, também modificando a distância de E_F dos orbitais LUMO e HOMO **na superfície** do semicondutor (TURNER, 1960).

A injeção de portadores minoritários na superfície do semicondutor é possível com E_{redox} próximo da borda da banda de valência e inferior a pE_F^* (Figura 13.A). Em outras palavras, é possível foto-reduzir o par redox (Oxi $\rightarrow$ Red) pela injeção de buracos no semicondutor e causar sua efetiva decomposição foto-oxidativa (MEMMING, 2015). Essa estratégia poderia ser melhor avaliada utilizando microrganismos oxidantes de Fe^{2+} em sinergia com irradiação luminosa com energia suficiente para superar o *band gap* ($E_{photon} \geq E_g$), como o *Acidithiobacillus ferrooxidans* (BEVILAQUA *et al.*, 2004; BEVILAQUA *et al.*, 2002; BEVILAQUA *et al.*, 2014).

A propósito, é bem provável que a condição demonstrada na Figura 13.A foi o caso mostrado por Zhou *et al.* (2015) ao investigarem o efeito catalítico de luz visível sobre a biolixiviação da calcopirita, os quais revelaram que a dissolução de cobre (94,3% maior que o grupo controle no escuro) e a concentração celular de *A. ferrooxidans* aumentaram com a intensificação de luz visível. Crundwell *et al.* (2021) também reportaram redução de íons Fe^{3+} quando a irradiação de luz está ligada sobre um eletrodo de calcopirita mergulhado em uma solução ácida de sulfato férrico ($0,21 \text{ mol L}^{-1} Fe^{3+}$).

Poucos estudos exploraram o efeito da luz na (bio)lixiviação da calcopirita (YANG *et al.*, 2020, 2017; YEPSSEN; YÁÑEZ; MANSILLA, 2018; ZHAO *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2015). Por exemplo, Yepsen, Yáñez e Mansilla (2018) mostraram a indução da lixiviação da calcopirita pela luz solar e visível, argumentando que a energia solar possa ser utilizada durante o processo. Mas há vários exemplos utilizando outros semicondutores, que evidenciaram promoção da taxa de dissolução sob irradiação luminosa, processo chamado de foto-corrosão (CRUNDWELL, 1988a; PAWLEK, 1969; KISCH, 2013; MEMMING, 2015; TURNER, 1960).

A condição apresentada na Figura 13.B também precisa ser explorada visando a lixiviação da calcopirita, pois além da luz aumentar a taxa de reações, pode ser teorizado que a irradiação luminosa propicie a espontaneidade da lixiviação redutiva da calcopirita em condições com menores concentrações de Fe^{2+} . Isso pode ser observado comparando as Figuras 11.B e 13.B. Apesar dessas condições terem os mesmos números de estados de energia do

eletrólito ocupados e desocupados ($[Red] \approx [Oxi]$), na situação no escuro (Figura 11.B) são esperadas baixas taxas de dissolução oxidativa da calcopirita, mas sob irradiação de luminosidade adequada (Figura 13.B), uma eficiente dissolução redutiva poderia ser obtida.

Assim, mais estudos são necessários com o intuito de investigar o efeito catalítico de luz na (bio)lixiviação redutiva ou oxidativa da calcopirita tanto em frascos como em reatores que simulem condições em larga escala. Mas, é importante inteirar que embora o modelo semicondutivo da calcopirita satisfatoriamente explique a forte influência do E_{redox} durante sua lixiviação, por enquanto, a maioria dos trabalhos publicados atribuem a sua lenta cinética devido à suposta passivação de sua superfície, que recentemente está sendo bastante criticada (CRUNDWELL, 2015; CRUNDWELL *et al.*, 2015; O'CONNOR; EKSTEEN, 2020; TIAN *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2019).

Portanto, o desenvolvimento de efetivas estratégias que visem uma eficiente (bio)lixiviação do minério calcopirítico devem considerar as características da estrutura semicondutora intrínseca tipo-n da calcopirita e os fenômenos envolvidos na transferência de carga entre a interface calcopirita-solução eletrolítica tanto no escuro quanto sob irradiação luminosa. Desse modo, com o intuito de entender as reações envolvidas na transferência de carga calcopirita-solução eletrolítica para a elaboração desse presente trabalho, na próxima Seção, foi sumarizado suas principais reações de óxido-redução (ou redox) em contato com uma solução eletrolítica, as quais foram investigadas concomitantemente com o potencial de solução.

1.3.4 Principais reações da lixiviação da calcopirita

Foram propostas várias equações químicas para descrever o processo de transformação química da calcopirita na presença de íons SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} . Este feito foi possível com detecções de sulfetos secundários (por exemplo, bornita, covelita, calcocita), enxofre e outros produtos com o uso de técnicas eletroquímicas. Importantes contribuições foram proveniente da análise de picos de corrente catódica (ou de redução) e de corrente anódica (ou de oxidação) obtidos com a técnica de voltametria cíclica (Tabela 2).

Tabela 2 - Principais reações de óxido-redução da calcopirita e seus intermediários durante o processo de lixiviação ácida na presença de íons SO_4^{2-} , Fe^{2-} , Fe^{3+} e Cu^{2+} .

Número da Equação	Reações de óxido-redução	Referências
I	$5\text{CuFeS}_2 + 12\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{S}$	Elsherief (2002), Liang et al. (2011)
II	$2\text{CuFeS}_2 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+}$	Biegler (1977), Biegler e Horne (1985)
III	$2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 5\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+}$	Liang et al. (2011)
IV	$2\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{Fe}^{2+}$	Elsherief (2002), Liang et al. (2011)
V	$\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}^{2+}$	Biegler e Horne (1985)
VI	$\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuS}$	Dutrizac e MacDonald (1974); Warren, Wadsworth e El-Raghy (1982), Holliday e Richmond, (1990), Hiroyoshi et al. (2004)
VII	$5\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 4\text{S} + 13\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4$	Bevilaqua et al. (2010) e Price e Chilton (1980)
VIII	$2\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S}$	Holliday e Richmond (1990), Hiroyoshi et al. (2004)
IX	$\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S}$	Sohn e Wadsworth (1980); Biegler e Horne (1985), Hiroyoshi et al. (2004)
X	$5\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{S} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	Dean (1991)
XI	$\text{CuS} + 4\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{3+} + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 6\text{H}^+$	Arce e González (2002)
XII	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{S} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuFeS}_2$	Biegler e Swift (1979), Munoz, Miller e Wadsworth (1979)
XIII	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}^{3+} + 6\text{S} + 12\text{e}^- \rightleftharpoons 5\text{CuFeS}_2$	Majuste et al. (2012)
XIV	$4\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4$	Dean (1991)

XV	$3\text{CuS} + 2\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 2\text{H}^+$	Majuste et al. (2012)
XVI	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}^{2+} + 6\text{S} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 5\text{CuFeS}_2$	Majuste et al. (2012)
XVII	$\text{CuS} + \text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuFeS}_2$	Warren, Wadsworth e El-Raghy (1982), Holliday e Richmond (1990)
XVIII	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	Majuste et al. (2012)

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Na literatura científica há vários relatos sobre o potencial dos pares redox da solução ter enorme influência na cinética das reações da calcopirita, que podem ser descritas pelas Equações mostradas na Tabela 2, assim, foram apresentadas estratégias para o controle do potencial, bem como hipóteses para explicar esse efeito (LI *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2019).

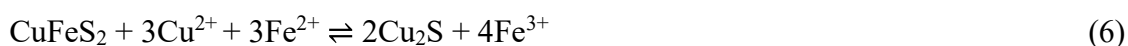
Interessante notar que os trabalhos discutidos na Seção 1.2 que demonstraram uma ineficiente (bio)lixiviação da calcopirita em potenciais de solução mais altos (BEVILAQUA *et al.*, 2014; GERICKE; GOVENDER; PINCHES, 2010; SANDSTRÖM; SHCHUKAREV; PAUL, 2005; SANTOS *et al.*, 2017; VILCÁEZ; SUTO; INOUE, 2008; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010), isto é, com uma maior razão das concentrações dos pares redox [Oxi]/[Red], sugerem que a lixiviação pelo caminho oxidativo (Equações XII, XIII, XVI e XVII) possui cinética mais lenta. Por exemplo, substituindo o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (principal par redox em sistemas sem a presença de cloreto ou de outros compostos capazes de estabilizar íons Cu^+) na Equação XII, temos a reação geral (Equação 5):



Pela Equação 5, esperar-se-ia melhores eficiências com o aumento da concentração de Fe^{3+} , mas não é isso que acontece em altos potenciais de solução utilizando o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Todavia, maiores cinéticas de extração de cobre foram obtidas em potenciais de solução até um certo limite e que a presença de íons Cu^{2+} e Fe^{2+} também aumentam a lixiviação da calcopirita (BIEGLER; HORNE, 1985; GU *et al.*, 2013; HIROYOSHI *et al.*, 1997, 2001, 2004; HIROYOSHI; KITAGAWA; TSUNEKAWA, 2008; NAZARI; ASSELIN, 2009; RISSONI TOLEDO *et al.*, 2022; SANDSTRÖM; SHCHUKAREV; PAUL, 2005; VELÁSQUEZ-YÉVENES; NICOL; MIKI, 2010; VILCÁEZ; SUTO; INOUE, 2008; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010; ZHAO *et al.*, 2015). Esse

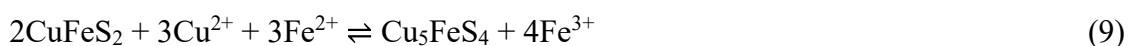
fenômeno não pode ser inferido pela Equação 5 ou pelo caminho oxidativo da calcopirita no escuro.

Na tentativa de explicar a influência do potencial de solução e dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} na lixiviação da calcopirita, Hiroyoshi et al. (2000) propuseram um modelo de duas etapas: a calcopirita é reduzida a calcocita seguida de sua oxidação tanto por íons Fe^{3+} quanto pelo oxigênio dissolvido. Essas reações podem ser escritas a partir das Equações V e VIII substituindo os elétrons pelos pares redox envolvidos (Equações 6, 7 e 8):



Considerando apenas o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, a reação global pode ser a soma das Equações 6 e 7, que, curiosamente, é descrita pela Equação 5, mas que é obtida por um caminho diferente. Segundo este modelo, é essencial que o potencial de solução esteja em um intervalo entre os potenciais de Nernst das Equação V e VIII, isto é, a dissolução da calcopirita seria termodinamicamente inibida se o potencial de solução tiver um valor superior ao potencial de Nernst da Equação V ou inferior ao potencial de Nernst da Equação VIII. Pelo ponto de vista termodinâmico, esse modelo é um bom ponto de partida para explicar a (bio)lixiviação da calcopirita. Contudo, como evidenciado pela literatura científica, outros intermediários além da calcocita podem participar no mecanismo do processo de (bio)lixiviação (Tabela 2).

A bornita (presente nas Equações IV e VII) foi pela primeira vez experimentalmente detectada por Majuste et al. (2012) durante a dissolução da calcopirita, mas a formação desse intermediário, que oxida facilmente na presença de íons Fe^{3+} , também foi pressuposta e novamente identificada em estudos mais recentes (BIEGLER, 1977; ELSHERIEF, 2002; LIANG *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2017; LIU; XIA; NIE, 2015; LIU *et al.*, 2016; PRICE; CHILTON, 1980; WARREN; WADSWORTH; EL-RAGHY, 1982). Assim sendo, as Equações 9 e 10 são obtidas substituindo os elétrons das Equações IV e VII pelo par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, e somando essas Equações se determina a reação global descrita pela Equação 11:



Interessantemente, esse novo mecanismo envolvendo a bornita resulta na mesma reação global do modelo proposto por Hiroyoshi et al. (2000), uma vez que as Equações 5 e 11 são idênticas. Do mesmo modo, para possibilitar a reação desse novo mecanismo, o potencial de solução precisa ficar no intervalo entre os potenciais de Nernst das Equações IV e VII. As reações completas envolvendo a calcopirita e seus intermediários apresentadas na Tabela 2 foram obtidas substituindo os elétrons pelo par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Tabela A.1).

Então, não apenas as Equações V e VIII ou IV e VII, mas a espontaneidade termodinâmica de todas as principais reações de óxido-redução da calcopirita e seus intermediários durante o processo de lixiviação podem ser investigadas. Assim, as Equações de Nernst de todas as reações descritas na Tabela 2 foram escritas, como mostra a Tabela 3:

Tabela 3 - Equações de Nernst das principais reações de óxido-redução da calcopirita e seus intermediários durante o processo de lixiviação ácida na presença de íons SO_4^{2-} , Fe^{2-} , Fe^{3+} e Cu^{2+} .

Reações de óxido-redução	Equações de Nernst
$5\text{CuFeS}_2 + 12\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{S}$	$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^{12}}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^4 (a_{\text{H}_2\text{S}})^6}$
$2\text{CuFeS}_2 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+}$	$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^6}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 (a_{\text{H}_2\text{S}})^3}$
$2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 5\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+}$	$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^6}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 (a_{\text{H}_2\text{S}})^3}$
$2\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{Fe}^{2+}$	$E_4 = E_4^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})^3}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$
$\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}^{2+}$	$E_5 = E_5^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})^3}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuS}$	$E_6 = E_6^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$
$5\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 4\text{S} + 13\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4$	$E_7 = E_7^0 + \frac{RT}{13F} \ln ((a_{\text{Cu}^{2+}})^5 a_{\text{Fe}^{3+}})$
$2\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S}$	$E_8 = E_8^0 + \frac{RT}{4F} \ln (a_{\text{Cu}^{2+}})^2$
$\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S}$	$E_9 = E_9^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$
$5\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{S} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	$E_{10} = E_{10}^0 + \frac{RT}{4F} \ln (a_{\text{Fe}^{2+}})^2$
$\text{CuS} + 4\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{3+} + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 6\text{H}^+$	$E_{11} = E_{11}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})^4 (a_{\text{H}_2\text{S}})^3 a_{\text{Fe}^{3+}}}{(a_{\text{H}^+})^6}$

$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{S} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuFeS}_2$	$E_{12} = E_{12}^0 + \frac{RT}{4F} \ln(a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Fe}^{2+}})$
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}^{3+} + 6\text{S} + 12\text{e}^- \rightleftharpoons 5\text{CuFeS}_2$	$E_{13} = E_{13}^0 + \frac{RT}{12F} \ln(a_{\text{Fe}^{3+}})^4$
$4\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4$	$E_{14} = E_{14}^0 + \frac{RT}{4F} \ln(a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Fe}^{2+}})$
$3\text{CuS} + 2\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 2\text{H}^+$	$E_{15} = E_{15}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})^2 a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{S}}}{(a_{\text{H}^+})^2}$
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}^{2+} + 6\text{S} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 5\text{CuFeS}_2$	$E_{16} = E_{16}^0 + \frac{RT}{8F} \ln(a_{\text{Fe}^{2+}})^4$
$\text{CuS} + \text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuFeS}_2$	$E_{17} = E_{17}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}}$
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	$E_{18} = E_{18}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{H}_2\text{S}}}$

a_{H^+} , $a_{\text{Fe}^{3+}}$, $a_{\text{Fe}^{2+}}$, $a_{\text{H}_2\text{S}}$, $a_{\text{Cu}^{2+}}$ são respectivamente as atividades das espécies H^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , H_2S e Cu^{2+} , R ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) é a constante dos gases, T (K) é a temperatura, F (C mol^{-1}) é a constante de Faraday. E é o potencial de Nernst, E^0 é o potencial de Nernst na condição padrão.

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Thomeo (2021), trabalho de TCC sob minha supervisão científica como aluno de doutorado, e Rissoni Toledo et al. (2022), artigo publicado a partir do trabalho executado nessa tese, demonstraram que a cinética de lixiviação da calcopirita é fortemente influenciada pelas Equações 6 e 9, pois quando termodinamicamente inibidas, a taxa de extração diminui consideravelmente (em todos os casos, E_s foi maior que E_{6-18}). Em outras palavras, quando a lixiviação redutiva da calcopirita é interrompida devido à potenciais de solução maiores, a extração de cobre é negativamente afetada mesmo tendo reações pelo caminho oxidativo termodinamicamente espontâneas (Equações XII, XIII, XVI e XVII).

Esses resultados podem ser explicados ao tratar a calcopirita como um semicondutor tipo-n em contato com uma solução eletrolítica. Em potenciais de solução elevados (E_s , unidade em V), propicia-se a retirada de elétrons da calcopirita (portadores majoritários), causando uma região de depleção na sua região de carga espacial (Figura 11.A), que diminui a cinética de reações em sua superfície, por sua vez, E_s suficientemente baixos favorece a lixiviação da calcopirita devido ao acúmulo de portadores majoritários na superfície da calcopirita.

Portanto, a cinética das reações de óxido-redução mostradas na Tabela 2 estão relacionadas com as propriedades semicondutivas da calcopirita, e as espontaneidades dessas

reações foram convenientemente verificadas pelo cálculo dos potenciais de Nernst (Tabela 3), comparadas com o potencial de solução e discutidas à luz da eletroquímica de semicondutores.

1.4 Objetivo

Estudar a (bio)lixiviação da calcopirita fundamentado na eletroquímica de semicondutores, visando uma eficiente solubilização de cobre da calcopirita.

1.4.1 Objetivos específicos

Aplicar a perspectiva da eletroquímica de semicondutores nos desenhos experimentais, na interpretação dos resultados e na criação de modelos;

Construir uma superfície de resposta a fim de se determinar a região ótima de recuperação de cobre na lixiviação do concentrado calcopirítico em função das variáveis $[Fe^{2+}]_i$ e ρ_{polpa} ;

Obter e enriquecer consórcios termoacidofílicos;

Biolixiviar o concentrado e o minério de baixo teor de calcopirita utilizando os consórcios termoacidofílicos obtidos, visando promoção na dissolução da calcopirita;

Estudar a (bio)lixiviação do minério calcopirítico de baixo teor em reatores, objetivando simular uma fração de uma pilha de biolixiviação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Minérios

Amostras de concentrado e minério de baixo teor de calcopirita (CuFeS_2) foram fornecidas pela Vale S. A. A caracterização dos minérios foram realizadas por Avaliação Quantitativa de Materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (*Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy*, QEMSCAN) e as concentrações de cobre, ferro e enxofre na amostra dos minérios foram determinadas respectivamente por solubilização da amostra em água régia e leitura no plasma, calcinação a 600°C , fusão em $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e leitura no plasma e combustão direta e leitura por infravermelho (LECO) (Tabela 4).

Tabela 4 - Percentagens em massa dos minerais e teores de Cu, Fe e S no minério de calcopirita.

Mineral	Concentrado	Minério de baixo teor
	Massa (%)	
Calcopirita	86,3	1,6
Quartzo	4,5	19,7
CuS	2,6	0,3
Anfibólios	2,5	11,8
Pirita	1,5	0,1
Feldspatos	0,3	30,5
Clorita	0,3	6,4
Biotita	0,2	2,1
Esteatita	0,2	-
Epídoto	0,2	11,5
Carbonatos	0,2	1,1
Magnetita	0,2	6,4
Escapolita	0,1	-
Apatita	0,1	3,8
Bornita	-	0,1
outros minerais*	0,7	4,6
Elementos	Massa (%)	

Cu	29,3	0,655
Fe	27,0	9,09
S	29,1	0,590

*Caulinita, moscovita, ilmenita, titanita, granada.

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

A granulometria do concentrado calcopirítico ficou abaixo de 0,21 mm. O tamanho de partícula de calcopirita de baixo teor foi inferior a 1,27 cm, com uma distribuição granulométrica de 65,9% entre 1,27 cm e 2,83 mm, 16,7% entre 2,83 e 1,19 mm, 2,23% entre 1,19 e 1,00 mm e 15,1% menor que 1,00 mm.

2.2 Microrganismos

Amostras de drenagem ácida de mina (DAM) foram coletadas na mina de cobre Sossego (Vale S.A) em Canaã dos Carajás, Pará (Brasil -6.430065, -50.078292), que foram denominadas DS, DF, F3 e IR (IR é a mistura proporcional em número de células de DS, DF, F3). Essas amostras foram cultivadas em frascos Erlenmeyers a 65°C, 150 rpm, pH 2, em Meio 88 (M88) da *German Collection of Microorganisms and Cell Cultures GmbH* do Instituto Leibniz de acordo com seu protocolo (BROCK *et al.*, 1972; DSMZ, 2020), e suplementado com uma solução de Fe^{2+} 0,120 mol L⁻¹ (Tabela 5).

Tabela 5 - Meio 88 modificado para o crescimento do consórcio microbiano.

	g L ⁻¹	Elementos traço	mg L ⁻¹
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,3	MnCl ₂ ·4H ₂ O	1,8
KH ₂ PO ₄	0,28	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	4,5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,25	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,22
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,07	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,05
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0,02	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,03
FeSO ₄ ·7H ₂ O	33,36	VO ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	0,03
Extrato de levedura	1	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,01
Minério de calcopirita	25		

Fonte: Brock et al. (1972) e DSMZ (2020), modificado.

Os materiais e as soluções foram esterilizadas por autoclavagem (20 min a 120 °C), exceto soluções contendo ferro, que foram esterilizadas separadamente por filtração através de

uma membrana de éster de celulose (diâmetro de poro de 0,45 µm, Millipore – HAWP 04700). As perdas por evaporação foram substituídas por água deionizada estéril.

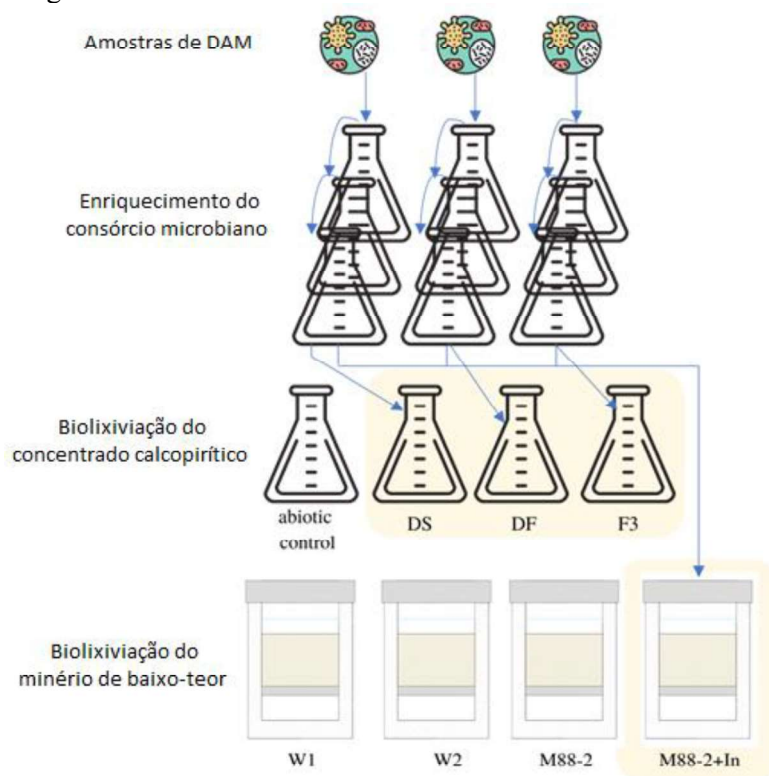
A oxidação do ferro, pH e Eh foram monitorados periodicamente e a estabilidade metabólica foi utilizada como indicador para transferir a cultura para um meio recém-preparado. Para o protocolo de transferência, 20 mL do meio de cultura prévio foram utilizados como inóculo (10% v/v). A concentração celular na fase líquida foi medida por uma Câmara de Neubauer, usando um microscópio óptico.

Este protocolo permitiu a seleção de consórcios de microrganismos adaptados às condições de cultivo e que não apresentaram oxidação considerável de Fe^{2+} para serem utilizados nos experimentos de biolixiviação.

2.3 Experimentos de biolixiviação

A biolixiviação com microrganismos extremófilos foi testada com concentrado e minério de baixo teor de calcopirita (Figura 14). Três consórcios extremófilos foram selecionados após vários repiques e cultivos. A capacidade de biolixiviação das culturas enriquecidas foi testada em calcopirita concentrada e depois em calcopirita de baixo teor.

Figura 14 - Diagrama experimental. As áreas destacadas em amarelo indicam os experimentos bióticos. DAM: drenagem ácida de mina.



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

2.3.1 Biolixiviação do concentrado calcopirítico

Concentrado de calcopirita (2,5% m/v), inóculo (10% v/v) e 200 mL de meio M88 modificado foram adicionados a frascos agitados de 500 mL de acordo com a Tabela 5. A concentração celular inicial do inóculo foi de 10^7 células mL^{-1} e o meio M88 modificado foi utilizado (Tabela 5). Os frascos foram mantidos em agitador orbital termostático, a 65°C e 150 rpm com pH_i igual a dois. Três consórcios enriquecidos (DS, DF e F3) foram testados, cada um deles em triplicata. No controle estéril, o inóculo foi substituído pelo mesmo volume de solução metanólica de timol a 2% (m/v) para evitar contaminação. Antes da coleta das alíquotas para análise, os frascos foram pesados e as perdas por evaporação foram substituídas por água deionizada estéril.

2.3.2 Biolixiviação do minério calcopirítico de baixo teor

A biolixiviação de minério de calcopirita de baixo teor foi avaliada em quatro condições (Tabela 6). Todos os experimentos foram realizados em sistema de batelada com circulação fechada entre um reator de leito empacotado de fluxo ascendente encamisado de cinco litros e um tanque de cinco litros (Figura 15), simulando uma pilha de (bio)lixiviação.

Tabela 6 - Descrição das quatro condições avaliadas nos experimentos dos reatores.

Reator	Condição I	Condição II	Condição III	Condição IV
Condição	(W-1)	(W-2)	(M88-2)	(M88-2In)
Fase líquida ¹	Água ácida	Água ácida	M88	M88
pH	1	2	2	2
Inoculação de consórcio ²	-	-	-	✓
Aeração ³	-	-	-	✓
Adição de Fe II^4	-	-	✓	-
Agitação (150 rpm) ⁵	-	-	-	✓

¹Água ácida: água deionizada acidificada com ácido sulfúrico concentrado; M88: Meio 88.

²Inoculação no tanque de cinco litros de 0,35 L do consórcio IR no quarto dia (concentração inicial de células no sistema de cerca de 10^6 células mL^{-1}).

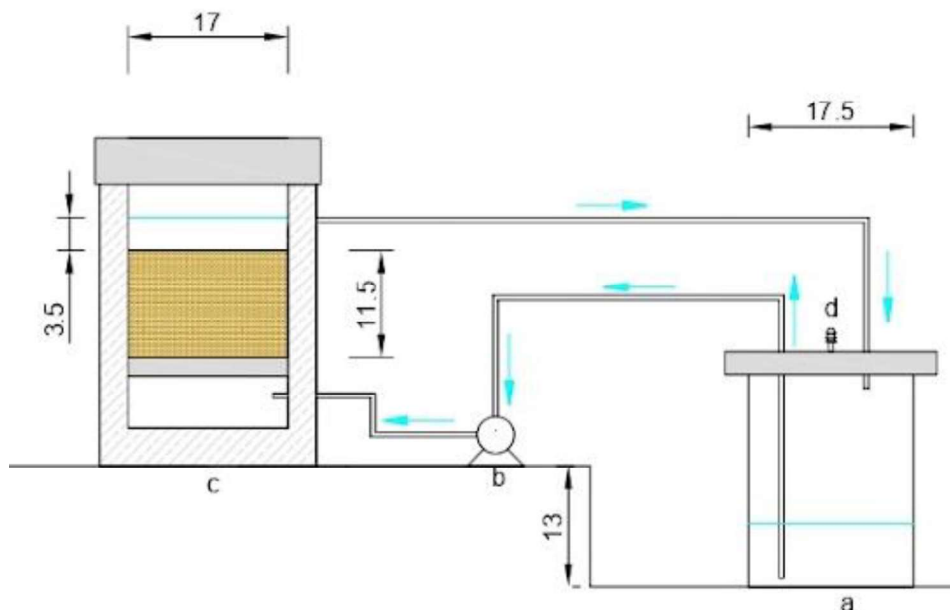
³Tanque de cinco litros aerado com ar comprimido ($1,5 \text{ L min}^{-1}$) para possibilitar o desenvolvimento dos microrganismos aeróbicos.

⁴Adição no tanque de cinco litros de cerca de 0,77 mols de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ no nonagésimo sexto dia.

⁵Agitação apenas no tanque de cinco litros.

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Figura 15 - Representação esquemática da experiência de biolixiviação. (a) indica o tanque de cinco litros, (b) a bomba peristáltica, (c) o reator de leito empacotado de fluxo ascendente encamisado de cinco litros e (d) porta de amostragem. A área hachurada interna do reator de leito empacotado (marrom) indica o leito de calcopirita, enquanto a área hachurada externa (faixas cinza) corresponde ao trocador de calor. Dimensões em centímetros e setas em ciano indicam o sentido do fluxo da lixivia.



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

No início de cada condição experimental, o reator empacotado foi carregado com 4,0 kg de minério de calcopirita de baixo teor, que foi colocado em uma placa de suporte cheia de orifícios. A placa de suporte foi revestida com um pano de filtro para evitar passagem de partículas finas. A temperatura foi mantida em 65°C pela circulação de água em sua camisa externa, e o sistema foi preenchido com 4,2 L de meio líquido (Tabela 6). Uma bomba peristáltica manteve a circulação interna da fase líquida entre a base do tanque de cinco litros e a base do reator de leito empacotado a uma vazão de 3,33 mL s⁻¹. Após a percolação no minério, a lixivia foi recirculada do topo do reator de leito empacotado para o topo do tanque de cinco litros por gravidade. Este ciclo permaneceu até o final do experimento, outros estudos também utilizaram estratégias parecidas de operação (SRICHANDAN *et al.*, 2020).

A fase líquida cobriu o leito de minério em durante todo o experimento e o volume de lixivia no tanque de cinco litros foi de cerca de 1,6 L. A diferença de altura entre a base dos reatores foi de cerca de 13 cm, e não houve transferência de minério entre o reator de leito empacotado e o tanque de cinco litros. As perdas por evaporação foram substituídas por água desionizada. O pH da solução foi medido diariamente e mantido no valor definido pela adição manual de solução de ácido sulfúrico concentrado a 98% (H₂SO_{4(conc.)}) no tanque de cinco litros. O consumo de ácido sulfúrico também foi medido periodicamente.

Um maior consumo inicial de ácido era esperado na condição M88-In, causando lise de células microbianas (SRICHANDAN *et al.*, 2020). Assim, nesta condição, o reator foi inoculado três dias após o início do experimento. No 77º e 151º dias de experimento, observou-se suspensão de partículas de minério na condição W-1. O arraste de partículas de minério foi relacionado a uma mudança na densidade da solução, causada pelas frequentes adições de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}$ necessárias para manter o pH ajustado. Para diminuir a densidade da solução, foram adicionados 500 mL de água deionizada nesses dias.

2.4 Experimentos de lixiviação a partir de um planejamento composto central

Os experimentos de lixiviação para construção de uma superfície de resposta a partir de um planejamento composto central foram realizados em frascos tipo erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de volume total a 65°C, 150 RPM, pH_i 2, utilizando concentrado calcopirítico e 0,5 g L⁻¹ dos sais $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ do meio T&K (TUOVINEN; KELLY, 1973), variando concentração inicial de Fe^{2+} ($[\text{Fe}^{2+}]_i$) e densidade de polpa (ρ_{polpa}) de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 - Modelagem estatística baseada em planejamento fatorial composto central.

Experimento	ρ_{polpa} (% m/v)	$[\text{Fe}^{2+}]_i$ (mmol L ⁻¹)	X_1	X_2
1	5,00	2,01	0	$-\alpha$
2	9,24	200	$+\alpha$	0
3	2,00	60,0	-1	-1
4	5,00	398	0	$+\alpha$
5	5,00	200	0	0
6	8,00	340	+1	+1
7	9,24	200	$+\alpha$	0
8	5,00	200	0	0

9	2,00	340	-1	+1
10	2,00	340	-1	+1
11	5,00	2,01	0	$-\alpha$
12	2,00	60,0	-1	-1
13	8,00	340	+1	+1
14	0,757	200	$-\alpha$	0
15	2,00	340	-1	+1
16	0,757	200	$-\alpha$	0
17	8,00	60,0	+1	-1
18	5,00	200	0	0
19	8,00	340	+1	+1
20	8,00	60,0	+1	-1
21	5,00	398	0	$+\alpha$
22	2,00	60,0	-1	-1
23	5,00	2,01	0	$-\alpha$
24	9,24	200	$+\alpha$	0
25	8,00	60,0	+1	-1
26	0,757	200	$-\alpha$	0
27	5,00	398	0	$+\alpha$
28	2,5	200	-	-
29	2,5	200	-	-
30	2,5	200	-	-

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Essas condições foram resultado de um planejamento fatorial de dois parâmetros ($[\text{Fe}^{2+}]_i$ e ρ_{polpa}), cada com 5 níveis (- α , -1, 0, +1, + α), todos realizados em triplicata, incluindo o ponto central, totalizando 27 experimentos, numerados de 1 a 27. Após a análise preliminar dos 27 experimentos realizados, uma sequência complementar de experimentos (28 a 30 na Tabela 7) foi realizada (em triplicata) para melhorar a curva da superfície próxima ao ponto ótimo previsto para a porcentagem de extração de cobre. Os experimentos 31 a 42 (Tabela 8) foram realizados posteriormente para validar a superfície de resposta.

Tabela 8 - Experimentos realizados para validar a modelagem estatística proposta com base no planejamento fatorial composto central.

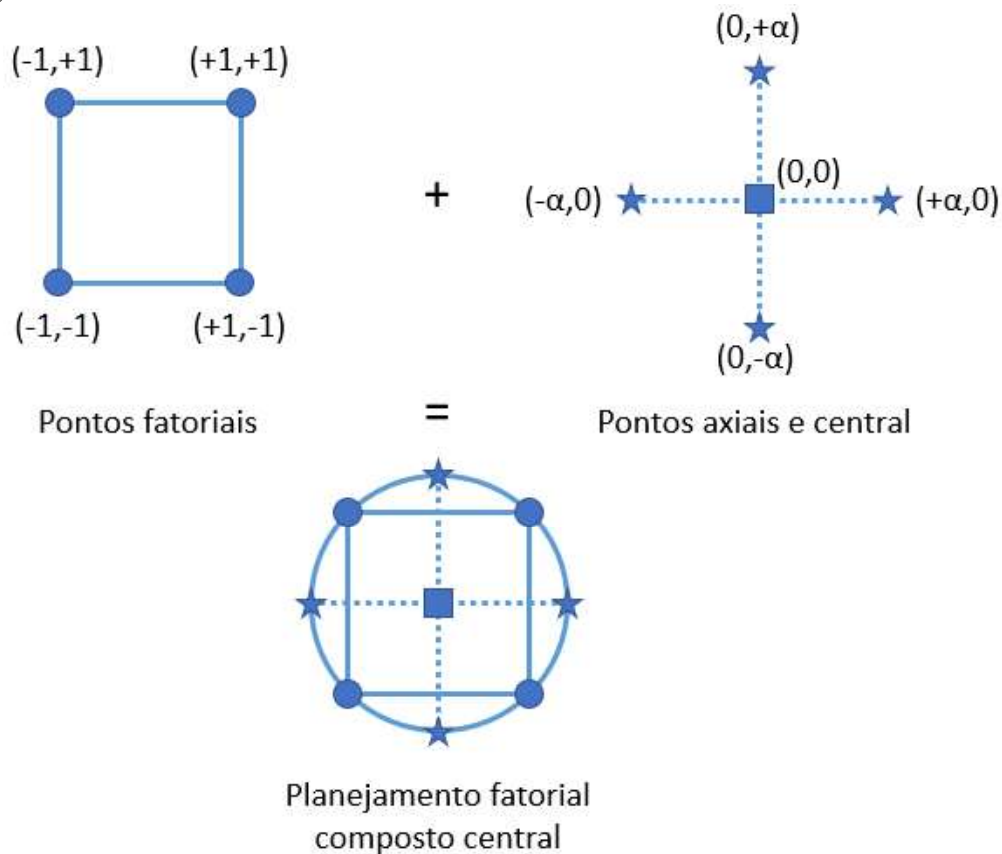
Experimento	ρ_{polpa} (% m/v)	$[\text{Fe}^{2+}]_i$ (mmol L ⁻¹)
31	2,18	368
32	2,18	368
33	2,18	368
34	2,33	385
35	2,33	385
36	2,33	385
37	2,29	376
38	2,29	376
39	2,29	376
40	7,12	100,38
41	7,12	100,38
42	7,12	100,38

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

A superfície de resposta foi gerada por regressão múltipla, realizada com o software DesignExpert 7.0, utilizando a matriz de experimentos descritos na Tabela 7. O planejamento fatorial composto central foi constituído por um conjunto de pontos fatoriais, axiais e central

(Figura 16). Esta metodologia é muito útil, pois permite obter um modelo de segunda ordem (quadrático) para os parâmetros estudados, sem a necessidade de realizar um planejamento fatorial completo com três níveis. Isso o torna adequado para uso em experimentos longos, como a lixiviação de minério de calcopirita. Nesse tipo de planejamento fatorial, o ponto central deve ser posicionado próximo à região de resposta ótima.

Figura 16 - Planejamento fatorial composto central constituído por um conjunto de pontos fatoriais, axiais e central.



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

No presente estudo, o ponto central com concentração inicial de Fe^{2+} de 200 mmol L^{-1} e densidade de polpa de 5% foi selecionado com base na experiência do grupo da professora Dra. Denise Bevilaqua durante anos trabalhando (bio)lixiviação, considerando os bons resultados obtidos em experimentos anteriores (BEVILAQUA *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2017). Variações positivas e negativas a partir do ponto central devem ser estabelecidas para identificar até onde vão os bons resultados (supostamente próximos do ponto central) e de onde eles decaem. Recomenda-se que os pontos axiais (mais distantes do centro) resultem em respostas mais baixas, de modo que a região ótima seja destacada.

Para otimizar o processo de dissolução da calcopirita aplicando a metodologia de superfície de resposta, foi necessário selecionar pelo menos duas variáveis. Foram escolhidas a densidade de polpa e a concentração de Fe^{2+} , pois é consenso sobre sua influência na solubilização da calcopirita. Vários estudos relatados na literatura demonstraram a influência positiva do Fe^{2+} na lixiviação da calcopirita (BEVILAQUA *et al.*, 2014; DREISINGER; ABED, 2002; HIROYOSHI *et al.*, 2000, 2004; RISSONI TOLEDO *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2017; THOMEIO, 2021; ZHAO *et al.*, 2015). Os valores de ρ_{polpa} foram escolhidos para obter diferentes concentrações de íons cúpricos ($[\text{Cu}^{2+}]$) e explorar a influência desses íons nas reações redox envolvidas na lixiviação da calcopirita (BIEGLER; HORNE, 1985; HIROYOSHI *et al.*, 2000, 2004; RISSONI TOLEDO *et al.*, 2022; SANDSTRÖM; SHCHUKAREV; PAUL, 2005).

2.5 Análises qualitativas e quantitativas

Para a fase líquida, alíquotas foram periodicamente coletadas e centrifugadas para mensuração de pH, potencial de solução (eletrodo de platina com referência $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{3\text{M}}$), foram determinadas as concentrações de cobre e ferro totais por espectroscopia de absorção atômica (Agilent Technologies 200 Series AA) e quantificação de Fe^{2+} pelo método espectrométrico o-fenantrolina (SKOOG *et al.*, 2006). Antes da coleta das alíquotas para análise (3 mL), os frascos foram pesados e as perdas por evaporação repostas com água deionizada estéril.

A amostra original de concentrado de calcopirita e seus resíduos (bio)lixiviados foram recuperados por centrifugação, secos e moídos suavemente em almofariz de ágata, analisados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para DRX, a amostra de pó de resíduo seco foi transferida para um porta-amostras e analisada em difratômetro (modelo D5000, Siemens) equipado com monocromador de grafite e operado com radiação $\text{Cu K}\alpha$, na faixa de 2θ de 10° a 70° , com passo tamanho de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 2 s. Para MEV, os resíduos secos foram revestidos com carbono, em sistema de vácuo, e analisados em microscópio eletrônico (modelo JSM-7500F, JEOL, Japão) equipado com detector de elétrons secundários. As análises elementares das amostras foram realizadas por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) (modelo Ultra Dry, Thermo Scientific).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Lixiviação do concentrado de calcopirita a partir de um planejamento composto central

3.1.1 Análise termodinâmica

As reações químicas envolvendo calcopirita e intermediários sugeridas na literatura, principalmente em estudos eletroquímicos, foram levadas em consideração para explicar as diversas reações que podem ocorrer durante o processo de dissolução da calcopirita. Na literatura, as principais contribuições vêm dos experimentos de voltametria cíclica e das reações propostas que explicam os picos de corrente de redução e oxidação da calcopirita e seus intermediários. As principais reações associadas aos picos de corrente catódica e anódica observadas nos voltamogramas cíclicos de calcopirita são mostradas na Tabela 2.

As equações de Nernst, seus correspondentes potenciais padrão, e as energias padrão de formação de Gibbs das principais espécies envolvidas nas reações da calcopirita são mostradas nas Tabelas 3, A.2 e A.3, respectivamente. Naturalmente, as reações parciais não são observadas separadamente na lixiviação química, então as reações globais foram obtidas substituindo os elétrons pelo par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Tabela A.1).

Assim, os potenciais de Nernst foram calculados substituindo os respectivos potenciais padrão e as concentrações de Cu^{2+} , Fe^{2+} e H^+ , que foram medidas durante o experimento. Devido à complexidade do sistema e às dificuldades de acesso aos valores dos coeficientes de atividade das espécies iônicas, as atividades foram substituídas pelas concentrações correspondentes. Além disso, para obter o potencial de Nernst das Equações I, II, III, XI, XV e XVIII, assumiu-se a concentração máxima de H_2S , considerando a Equação 12 e a seguinte expressão:



$$K_{25^\circ\text{C}} = \frac{1}{K_{spa}} = 1.7 \times 10^{15} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]} \quad (13)$$

A constante de equilíbrio (K) da Equação 13 é igual a $1,7 \times 10^{15}$ a 25°C (MYERS, 1986). A equação integrada de Gibbs-Helmholtz foi usada para obter esta constante a 65°C (Equação 14).

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (14)$$

onde, K é a constante de equilíbrio a 65 °C (338,15 K), K_0 é a constante de equilíbrio igual a $1,7 \times 10^{15}$, T é a temperatura de 338,15 K, T_0 é a temperatura de 298,15 K, R é a constante dos gases ideais e ΔH^0 é a variação de entalpia padrão, que pode ser considerada aproximadamente constante nesta faixa de temperatura (CASTELLAN, 1986).

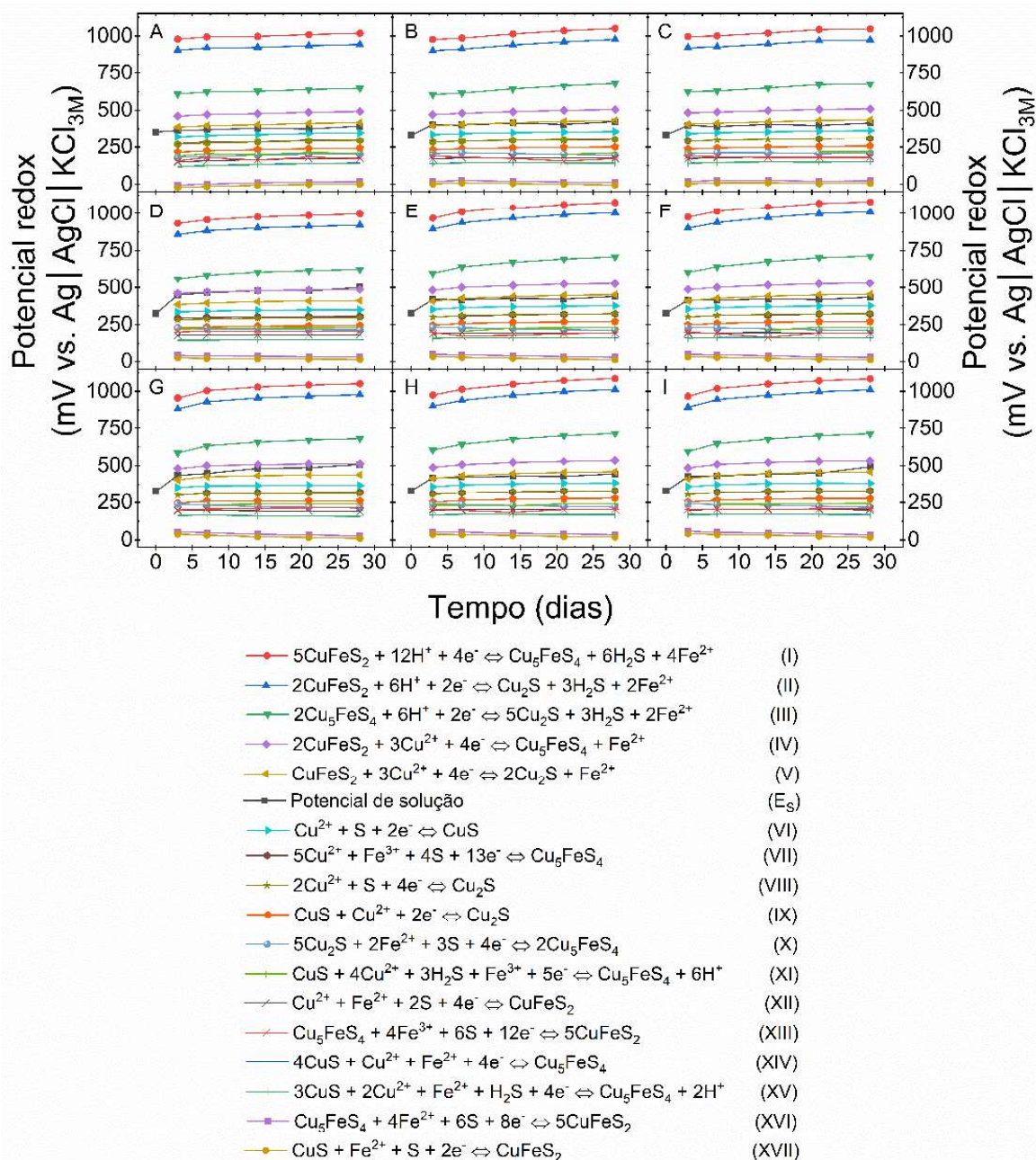
O valor de ΔH^0 foi determinado a partir das mudanças de entalpia padrão de formação das espécies envolvidas na Equação 12: $\Delta_f H^0(\text{CuS}) = -53,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^0(\text{H}^+) = 0 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta_f H^0(\text{Cu}^{2+}) = +64,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{S}) = -20,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (LIDE, 2009). Assim, o valor de ΔH^0 para a Equação 12 é $-97,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, refletindo um processo exotérmico, de acordo com o princípio de Le Chatelier, com o valor de K diminuindo quando a temperatura é aumentada. Substituindo os valores na Equação 14 dá $K = 1,64 \times 10^{13}$ a 65°C. A Equação 13 pode então ser reescrita da seguinte forma:

$$K_{65^\circ\text{C}} = 1.64 \times 10^{13} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]} \quad (15)$$

Assim, os potenciais de Nernst das Equações I, II, III, XI, XV e XVIII foram determinados a partir dos valores máximos permitidos de $[\text{H}_2\text{S}]$ dissolvida na fase aquosa, de acordo com a Equação 15.

Os potenciais de Nernst foram calculados vs. $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{3\text{M}}$ (+0,210 V/SHE) e o potencial de solução (E_s) foi medido e representado como função do tempo (Figura 17). Os potenciais de Nernst apresentaram baixa variação ao longo do tempo, com os valores seguindo a ordem: $E_1 > E_2 > E_3 > E_4$, E_5 , $E_s > E_6 > E_7 > E_8 > E_9 > E_{10} > E_{11} > E_{12} > E_{13} > E_{14} > E_{15} > E_{16} > E_{17}$.

Figura 17 - Potenciais de solução (E_s) e potenciais de Nernst calculados usando as Equações I-XVII em função do tempo, para diferentes condições de concentração inicial de Fe^{2+} (mmol L^{-1}) e densidade de polpa (% m/v). As razões $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ são mostradas entre parênteses. As barras de erro mostram o desvio padrão de três experimentos independentes ($n = 3$). A: 2 mmol L^{-1} :5% (0.4), B: 60 mmol L^{-1} :2% (30), C: 60 mmol L^{-1} :8% (7.5), D: 200 mmol L^{-1} :0.76% (263), E: 200 mmol L^{-1} :5% (40), F: 200 mmol L^{-1} :9.24% (21.6), G: 340 mmol L^{-1} :2% (170), H: 340 mmol L^{-1} :8% (42.5), I: 398 mmol L^{-1} :5% (79.6).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

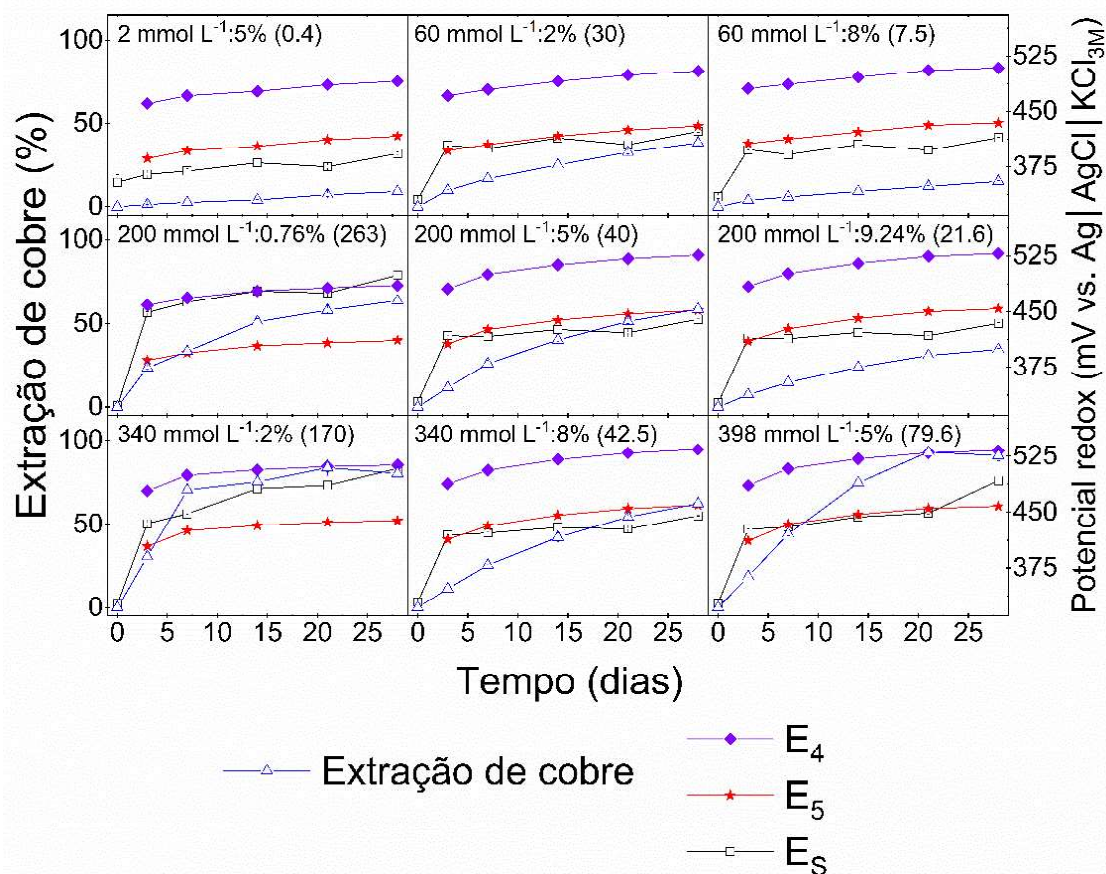
Considerando o contato eletroquímico das superfícies da fase sólida com a fase líquida, contendo pares redox, e a ordem dos potenciais de Nernst calculados, termodinamicamente seguiu-se que: (a) pode ocorrer lixiviação redutiva da calcopirita, pois E_1, E_2, E_4 e $E_5 > E_s$; (b) pode ocorrer lixiviação oxidativa da calcopirita, uma vez que E_{12}, E_{13}, E_{16} e $E_{17} < E_s$; e (c) a

bornita, calcocita e a covelita, que podem ser formadas durante a lixiviação da calcopirita, podem ser oxidadas, porque $E_6, E_7, E_8, E_9, E_{10}, E_{11}, E_{14}$ e $E_{15} < E_S$.

Embora essas reações sejam termodinamicamente espontâneas nessas condições, é importante considerar o comportamento cinético, fortemente influenciado por suas propriedades semicondutoras (Seção 1.3.3.3). Sulfeto de hidrogênio não foi detectado, provavelmente devido à sua reação com cobre solúvel (Equação 12).

As diferentes condições estudadas para construir a superfície de resposta proporcionaram resultados distintos, refletidos na eficiência de lixiviação da calcopirita. Os resultados destacaram o potencial de solução (E_S), que apresentou valores elevados em altas razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polp}$, o que afetou negativamente a extração de cobre da calcopirita. Assim, a partir da Figura 17, foi feita a Figura 18 a fim de se destacar os potenciais E_S , E_4 e E_5 , pois suas ordens de grandeza variaram em função das condições $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polp}$, e comparar com a extração de cobre:

Figura 18 - E_S , E_4 , E_5 e porcentagem de extração de cobre do concentrado de calcopirita em função do tempo, para diferentes condições de concentração inicial de Fe^{2+} ($mmol\ L^{-1}$) e densidade de polpa (% , m/v). As razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polp}$ são mostradas entre parênteses. As barras de erro mostram o desvio padrão para três experimentos independentes ($n = 3$).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Como evidenciado pela Figura 18, a maior recuperação de cobre foi obtida usando a condição de 398 mmol L⁻¹:5% (razão $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa} \approx 80$). Altos rendimentos de extração não foram obtidos em maiores densidades de polpa, devido à baixa relação $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$. No entanto, em altas razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$, como observado para 200 mmol L⁻¹:0,76% ($[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa} \approx 263$) e 340 mmol L⁻¹:2% ($[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa} \approx 170$), mesmo com uma densidade de polpa mais baixa (e elevada razão $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$), obtiveram-se baixas extrações de cobre, em comparação com a condição de 398 mmol L⁻¹:5% ($[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa} \approx 80$).

Sob as condições de $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ igual a 200 mmol L⁻¹:0,76% (razão 263), 340 mmol L⁻¹:2% (razão 170), e no último tempo de amostragem de 398 mmol L⁻¹:5% (razão de 79,6), os valores dos potenciais E_s excederam os valores de E_5 . Assim, independentemente da cinética, a redução da calcopirita de acordo com a Equação V ou 6 foi impedida, por ser termodinamicamente não espontânea. Além disso, E_s ficou muito próximo de E_4 , ultrapassando seu valor no final do experimento da condição 200 mmol L⁻¹:0,76%, inibindo também a Equação IV ou 9. Assim, a interrupção termodinâmica das Equações 6 e 9 podem explicar as menores extrações de cobre nas condições $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa} = 170$ e 263.

Para ambas as condições com altas razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ (170 e 263), E_s foi maior que E_5 e a dissolução do cobre da calcopirita foi limitada, enquanto para a condição 398 mmol L⁻¹:5% ($[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa} \approx 80$), a extração de cobre foi interrompida quando $E_s > E_5$ ou quando a Equação 6 foi inibida. Esses resultados indicaram uma forte influência da Equação 6 ou da etapa de lixiviação redutiva da calcopirita. Outros estudos também demonstraram a influência da lixiviação redutiva da calcopirita em baixos potenciais de solução (BEVILAQUA *et al.*, 2014; BIEGLER; HORNE, 1985; HIROYOSHI *et al.*, 2000, 2001; SANTOS *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2015). Ademais, a baixa extração de cobre da condição 200 mmol L⁻¹:0,76% pode ser devido a inibição da Equação 9, indicando que o caminho pela redução da bornita também possui influência na cinética de extração de cobre.

Altas razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ refletiram em altos potenciais de solução, o que diminuiu a eficiência da lixiviação da calcopirita, embora uma razão até cerca de 80 tenha promovido a lixiviação da calcopirita, desde que $E_s < E_4$, E_5 .

3.1.2 Planejamento composto central

Assim, os resultados demonstraram que a extração de cobre do concentrado de calcopirita foi afetada pela relação entre $[Fe^{2+}]_i$ e ρ_{polpa} (Figura 18). A Tabela 9 mostra todos os experimentos de extração de cobre realizados com diferentes razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ para modelar

a curva de superfície de resposta e validá-la, juntamente com as porcentagens de extração de cobre obtidas experimentalmente e previstas pelo modelo de superfície de resposta.

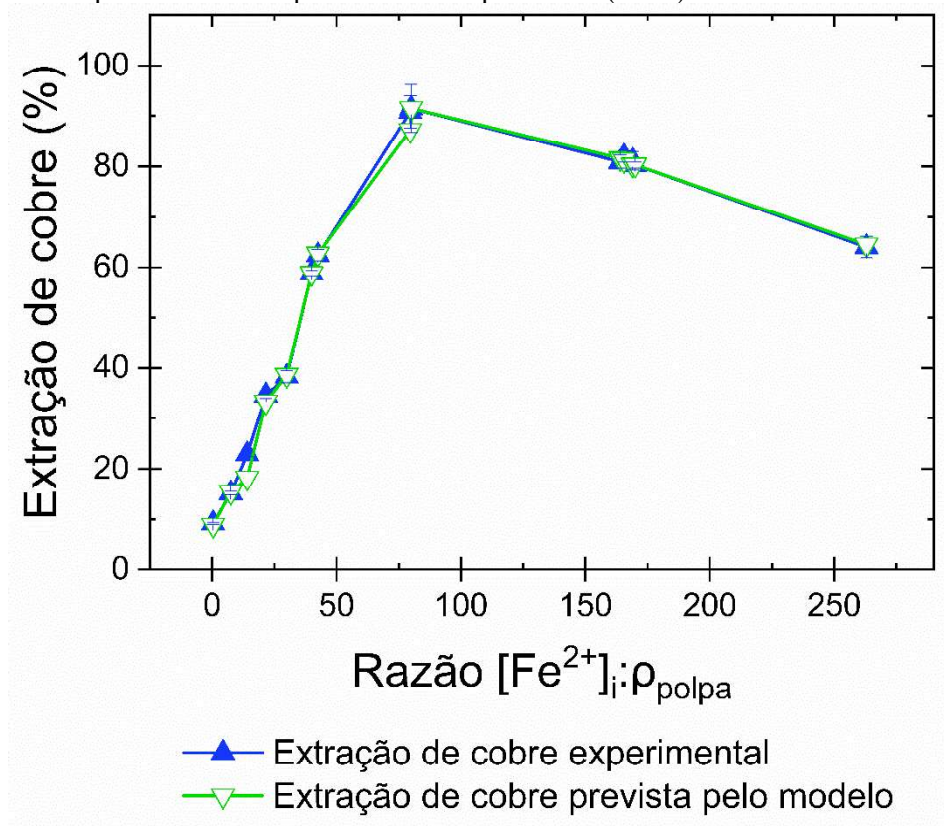
Tabela 9 - Resultados experimentais e previstos para extração de cobre a partir de concentrado de calcopirita, após 28 dias de lixiviação sob diferentes condições. Desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3).

$[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ (mmol L ⁻¹ :%)	Razão $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$	Extração de cobre (%)	Extração de cobre prevista pelo modelo (%)
200:2,5	80	92 ± 5	91,5
398:5	79,6	91 ± 3	87,2
376:2,29	≈164	81 ± 1	81,6
385,5:2,33	≈165,5	82 ± 1	81,3
368,5:2,18	≈169	81 ± 2	80,3
340:2	170	80,3 ± 0,6	80,3
200:0,76	≈263	64 ± 2	64,5
340:8	42,5	62 ± 1	62,7
200:5	40	58,8 ± 0,5	58,8
60:2	30	38 ± 1	38,6
200:9,24	≈21,6	34,6 ± 0,6	33,3
100.38:7,12	≈14,1	22,9 ± 0,5	18,2
60:8	7,5	15,2 ± 0,4	15,4
2:5	0,4	9,2 ± 0,2	8,9

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Os resultados mostraram que a porcentagem de extração de cobre aumentou à medida que a razão aumentou para valores próximos a 80, após este valor a eficiência de lixiviação da calcopirita diminuiu, devido ao aumento do potencial de solução (Figura 19).

Figura 19 - Rendimento experimental e previsto de extração de cobre do concentrado de calcopirita após 28 dias de lixiviação, de acordo com diferentes razões $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$. As barras de erro mostram o desvio padrão de três experimentos independentes ($n = 3$).

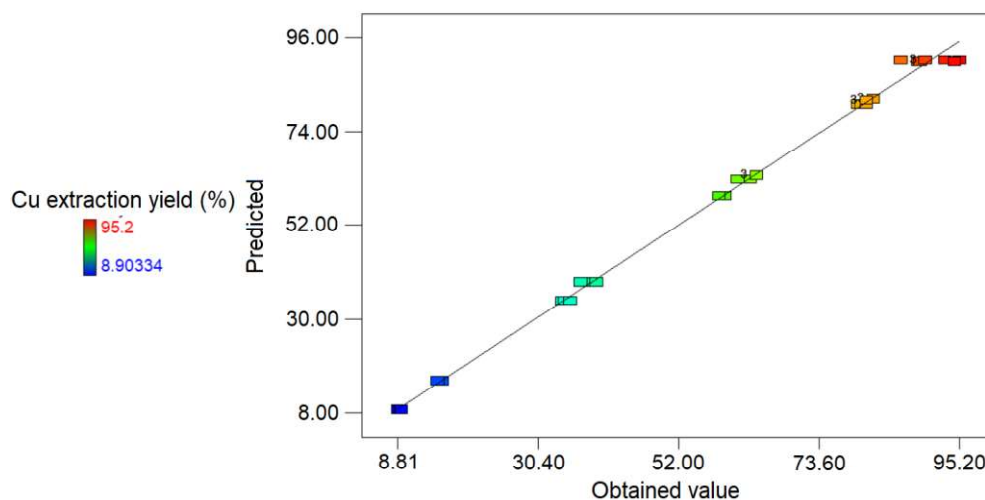


Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Uma regressão múltipla foi aplicada aos resultados obtidos usando o método de superfície de resposta com a matriz do experimento (Tabela 7), descrevendo a resposta (porcentagem de extração de cobre) em função dos parâmetros $[\text{Fe}^{2+}]_i$ (mmol L^{-1}) e ρ_{polpa} (%). A seguinte equação foi obtida:

$$\begin{aligned} \text{Extração de cobre (\%)} = & -125.5 + 1.58*[\text{Fe}^{2+}]_i + 80.6*\rho_{\text{polpa}} - 0.20*[\text{Fe}^{2+}]_i*\rho_{\text{polpa}} - 4.92 \\ & *10^{-3}*[\text{Fe}^{2+}]_i^2 - 15.5*\rho_{\text{polpa}}^2 + 4.32*10^{-4}*[\text{Fe}^{2+}]_i^2*\rho_{\text{polpa}} + 3.93*10^{-3}*[\text{Fe}^{2+}]_i*\rho_{\text{polpa}}^2 + 4.22*10^{-6} \\ & *[\text{Fe}^{2+}]_i^3 + 0.95*\rho_{\text{polpa}}^3 \end{aligned} \quad (16)$$

As porcentagens de extração de cobre previstas pela Equação 16 foram muito próximas aos valores obtidos experimentalmente (Tabela 9), com coeficiente de correlação (R^2) de 0,9973 (Figura 20), indicando alta confiabilidade estatística dos dados modelados.

Figura 20 - Valores de extração de cobre previstos vs. obtidos.

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

A avaliação estatística dos dados foi realizada usando análise de variância unidirecional (ANOVA) e teste de Fisher (teste F). Os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise de variância aplicada aos resultados, onde X_1 é $[Fe^{2+}]_i$ e X_2 é ρ_{polpa} .

Origem	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	Teste F	Valor P Prob > F	Significância
Modelo	29875,52	9	3319,50	777,23	< 0,0001	Significativo
X_1	4,79	1	4,79	1,12	0,2983	Não significativo
X_2	3359,80	1	3359,80	786,67	< 0,0001	Significativo
X_1X_2	22,83	1	22,83	5,34	0,0281	Significativo
X_1^2	177,56	1	177,56	41,57	< 0,0001	Significativo
X_2^2	221,65	1	221,65	51,90	< 0,0001	Significativo
$X_1^2X_2$	1804,38	1	1804,38	422,48	< 0,0001	Significativo
$X_1X_2^2$	15,16	1	15,16	3,55	0,0697	Não significativo
X_1^3	81,53	1	81,53	19,09	0,0001	Significativo
X_2^3	2034,68	1	2034,68	476,40	< 0,0001	Significativo
Residual	123,86	29	4,27			
Falta de ajuste	2,28	2	1,14	0,25	0,7786	Não significativo
Erro puro	121,58	27	4.50			
Cor total	29999,37	38				

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Na Tabela 10, os valores dos testes P e F indicam a significância de cada parâmetro ou coeficiente estudado (X_1 , X_2 , X_1X_2 , X_1^2 , X_2^2 , $X_1^2X_2$, $X_1X_2^2$, X_1^3 e X_2^3). Um valor maior de F reflete uma maior influência do coeficiente no resultado obtido, enquanto o valor P mostra a significância do coeficiente correspondente, sendo $P < 0,05$ indicativo de significância. O parâmetro X_1 ($[Fe^{2+}]_i$) apresentou um valor de P igual a 0,2998, portanto X_1 sozinho não foi significativo para a modelagem. Em termos práticos, isso significa que houve casos em que o parâmetro X_1 influenciou a porcentagem de extração de cobre, enquanto em outros casos não, dependendo de outros fatores químicos como o aumento de E_s para condições com alta razão $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$. Este resultado foi extremamente importante para o entendimento da lixiviação química da calcopirita. A simples adição de Fe^{2+} não explicou o aumento da dissolução da calcopirita por lixiviação redutiva. De fato, a associação entre Fe^{2+} e a densidade da polpa foi importante para a obtenção de altos valores de extração de cobre, de acordo com o modelo estatístico proposto, o que estava de acordo com os resultados experimentais.

Também é importante notar que o valor do teste F (0,25) para a “Falta de ajuste” do modelo correspondeu a um valor P de 0,7786, mostrando que a “Falta de ajuste” foi insignificante para o modelo proposto, corroborando a confiabilidade dos resultados obtidos.

Os parâmetros X_2 , X_1X_2 , X_1^2 , X_2^2 , $X_1^2X_2$, X_1^3 e X_2^3 apresentaram valores de P abaixo de 0,05, indicando significância para o modelo proposto. Isso revelou a existência de interações de primeiro grau (X_1X_1 , X_2X_2 e X_1X_2) e interações de segundo grau ($X_1X_1X_2$, $X_1X_1X_1$ e $X_2X_2X_2$) entre os parâmetros, o que não pôde ser determinado por experimentos tradicionais de lixiviação/biolixiviação realizados com variação de um parâmetro único ao longo do tempo. O modelo apresentou um valor F de 777 e um valor $P < 0,0001$ (Tabela 10), indicando que este modelo teve forte significância estatística e que a probabilidade de estar incorreto é inferior a 0,01%.

Os valores de R^2 e $R^2_{ajustado}$ para o modelo proposto foram 0,9959 e 0,9946, respectivamente (Tabela 11), indicando que 99,59% (ou 99,46%_{ajustado}) do resultado percentual de extração de cobre pode ser explicado pelo modelo proposto, com base em seus parâmetros e interações entre eles. Os valores de CV (3,36) e precisão adequada (78,88) obtidos na ANOVA atenderam aos requisitos de $CV < 10$ e precisão > 4 . Portanto, o modelo foi capaz de prever satisfatoriamente os efeitos das variáveis estudadas e suas interações na porcentagem de extração de cobre da calcopirita, dentro das faixas de parâmetros estudadas.

Tabela 11 - Resultados do ajuste estatístico para o modelo de superfície de resposta.

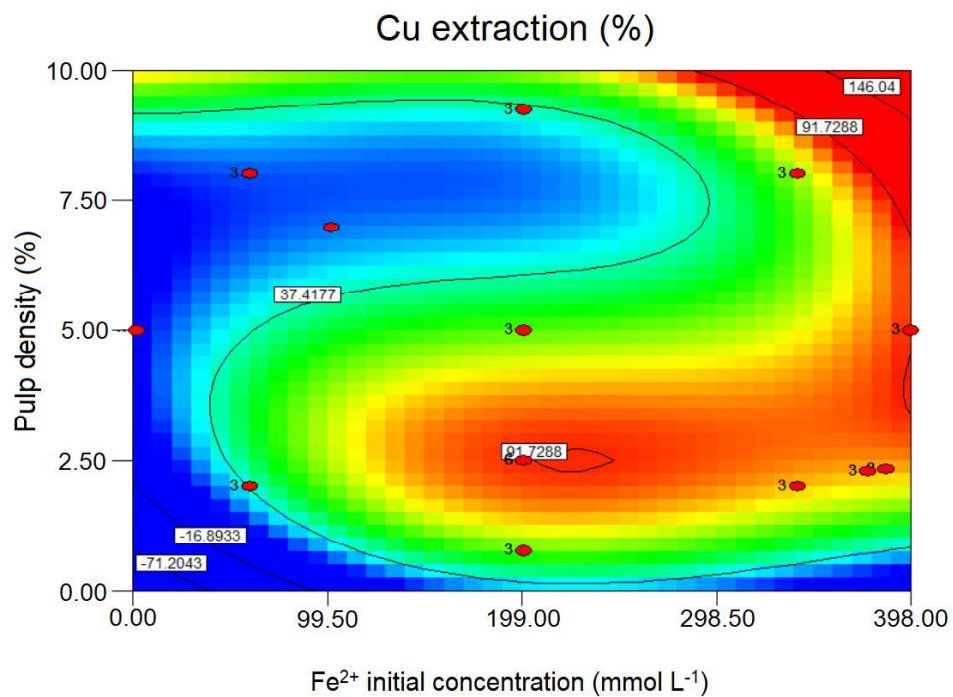
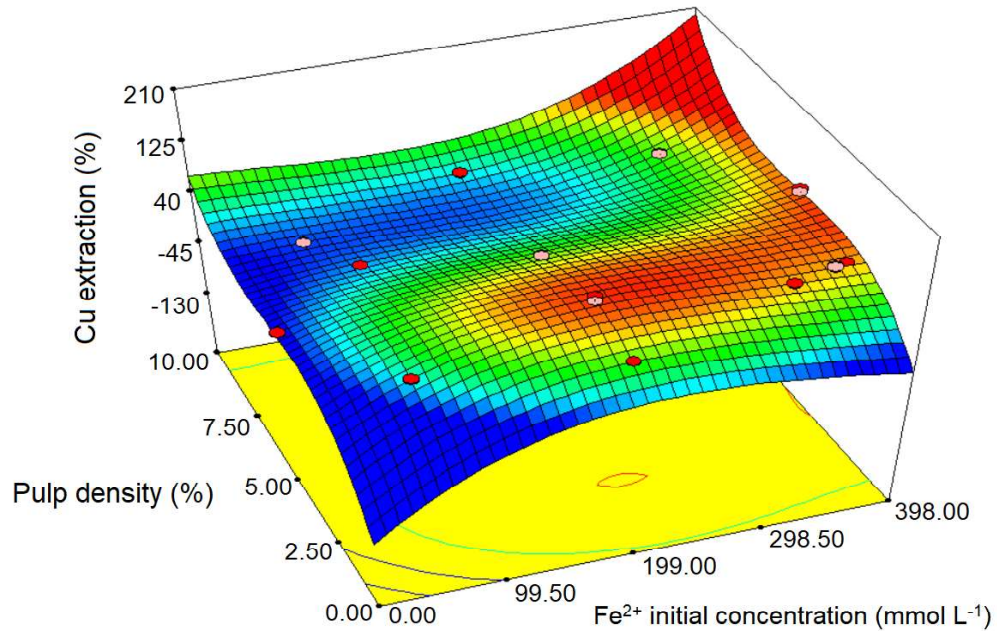
Parâmetro	Valor
*R ²	0,9959
*R ² _{ajustado}	0,9946
*R ² _{previsto}	0,9935
Desvio padrão	2,07
Média	61,42
Coeficiente de Variação (CV) (%)	3,36
Precisão adequada	78,88

*R² representa a proporção da variância para uma variável dependente que pode ser explicada em um modelo de regressão, R²_{ajustado} é uma versão de R² que é ajustada para o número de preditores no modelo, e R²_{previsto} indica quão bem o modelo prevê respostas para novas observações.

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

O gráfico tridimensional e sua superfície de contorno (Figura 21) mostram o comportamento previsto para a porcentagem de extração de cobre após 28 dias, em função dos parâmetros X₁ e X₂, juntamente com as interações entre essas variáveis, conforme demonstrado pelo comportamento não linear. Os maiores valores de extração de cobre (acima de 90%) foram próximos à região de 200 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e ρ_{polpa} de 2,5, correspondendo empiricamente a [Fe²⁺]_i:ρ_{polpa} ≈ 80. Por exemplo, no modelo estatístico proposto, as concentrações iniciais de 200 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ isoladamente não foram suficientes para obter um percentual de extração de cobre acima de 90%, havendo dependência da densidade da polpa nesta relação proposta.

Figura 21 - Gráfico tridimensional e de sua superfície de contorno para a extração percentual de cobre da calcopirita após 28 dias, em função da $[\text{Fe}^{2+}]_i$ e da ρ_{polpa} . O modelo proposto é válido apenas dentro dos limites estudados, qualquer afirmação além desses limites é considerada uma extrapolação do modelo e não possui validade estatística.



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Nos resultados experimentais obtidos nos testes de lixiviação, essa dependência foi comprovada pela condição $200 \text{ mmol L}^{-1}:0,76\%$, correspondendo a uma razão $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ de 263. Isso foi muito maior do que a proporção proposta de 80 e teve uma porcentagem de extração de cobre significativamente menor de 64%. Outro exemplo que pode ser destacado foi a condição $340 \text{ mmol L}^{-1}:8\%$, correspondendo a uma relação $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ de 43, para a qual o percentual de extração foi de 62%. Esses experimentos provaram que o modelo estatístico proposto foi capaz de ajustar e explicar os resultados experimentais. Além disso, o modelo proposto é válido apenas dentro dos limites estudados, qualquer afirmação além desses limites é considerada uma extrapolação do modelo e não possui validade estatística.

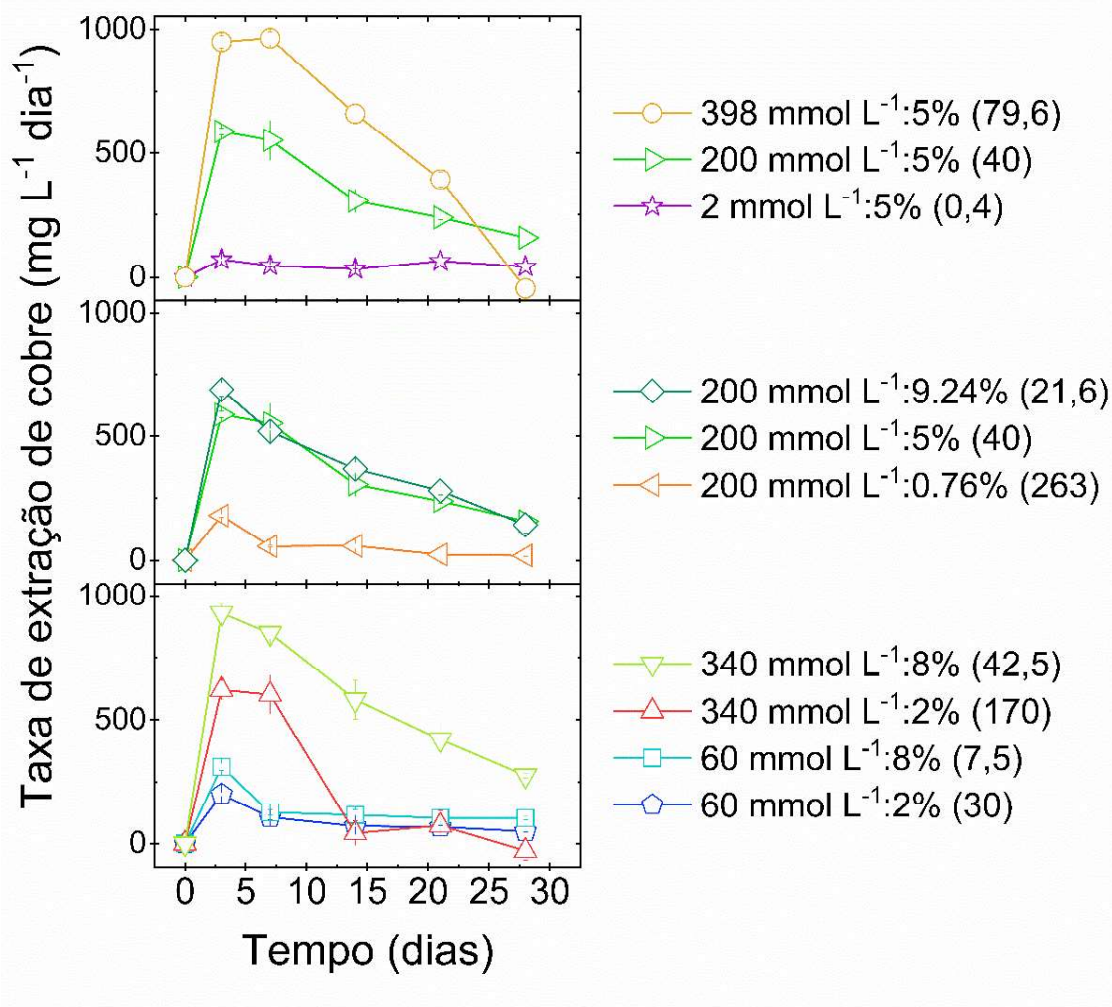
Portanto, como pode ser visto na Figura 21, os parâmetros ótimos obtidos para a porcentagem de extração de cobre em função de $[\text{Fe}^{2+}]_i$ e ρ_{polpa} foram os que satisfizeram $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}} \approx 80 (\text{mmol L}^{-1}/\%)$ na faixa de 200 a 398 mmol L^{-1} de Fe^{2+} .

Poucos artigos na literatura científica utilizaram o planejamento fatorial composto central em estudos sobre a lixiviação da calcopirita (AGUIRRE *et al.*, 2016; CARRILLO-PEDROZA *et al.*, 2010; CHEHREGHANI *et al.*, 2021; HARICHANDAN; MANDRE, 2021; KATAL; AZIZI; GHARABAGHI, 2020; MOJTAHEDI; RASOULI; YOOZBASHIZADEH, 2020; PRABURAMAN *et al.*, 2015; SALEHI; NOAPARAST; SHAFAEI, 2016; SÖNMEZ *et al.*, 2020; TURAN; ALTUNDOĞAN, 2013; TURAN; ARSLANOĞLU; ALTUNDOĞAN, 2015), apenas o artigo publicado de minha autoria avaliou os parâmetros densidade da polpa e concentração inicial de Fe^{2+} (RISSONI TOLEDO *et al.*, 2022) e nenhum deles explicou os resultados considerando a calcopirita como um semicondutor tipo-n avaliando o efeito da luz na sua dissolução, isto é, na perspectiva da foto-eletroquímica de semicondutores.

3.1.3 Modelo para a lixiviação da calcopirita

Considerando as condições com $E_s > E_4$, E_5 (Figura 18), a condição $398 \text{ mmol L}^{-1}:5\%$ (razão 79,6) resultou em uma taxa média de extração de cobre igual a zero ao final do experimento, diminuições substanciais da extração média de cobre também ocorreram entre os dias 7 e 14 para a condição de $340 \text{ mmol L}^{-1}:2\%$ (razão 170), de 601,7 para $42,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, e entre os dias 3 e 7 para a condição de $200 \text{ mmol L}^{-1}:0,76\%$ (razão 263), de 180,89 a $56,78 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (Figura 22). Esses resultados indicaram que a taxa de extração de cobre diminuiu consideravelmente quando $E_s > E_4$, E_5 .

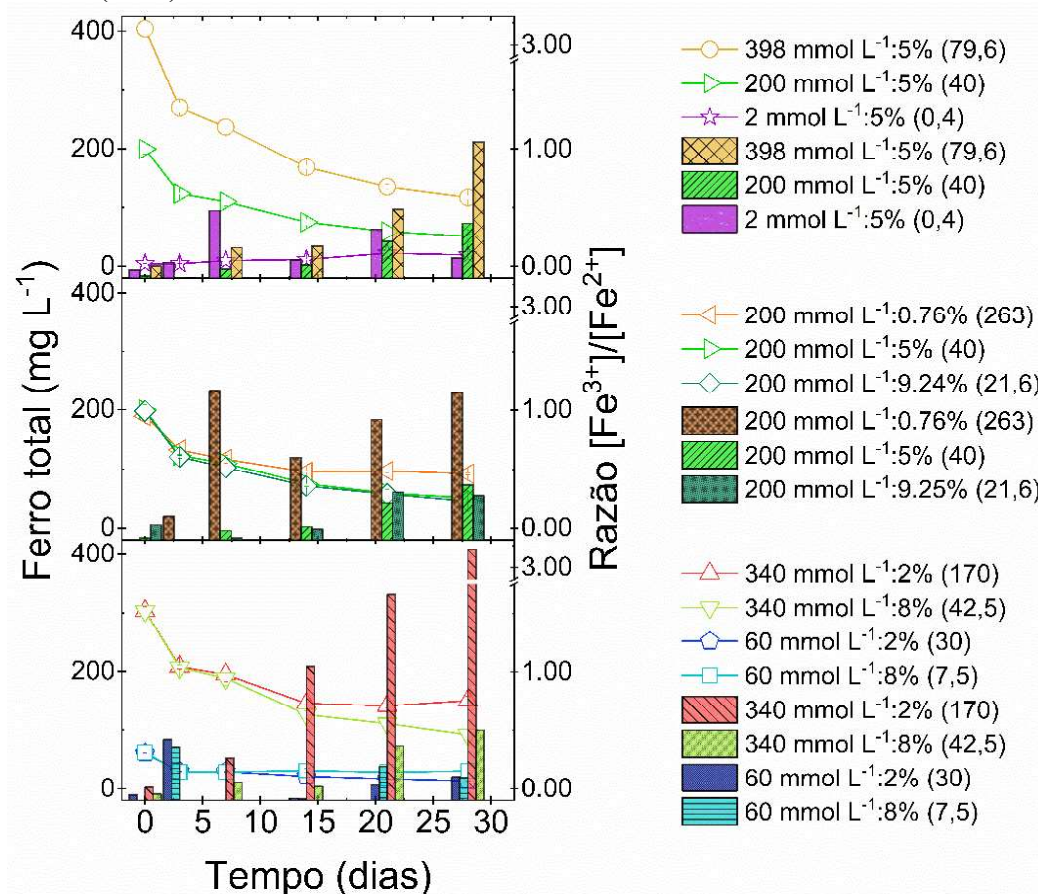
Figura 22 - Variações na taxa de extração de cobre, conforme o tempo, durante a lixiviação do concentrado de calcopirita sob diferentes condições de $[\text{Fe}^{2+}]_i$ e ρ_{polpa} . As razões $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ são mostradas entre parênteses. As barras de erro mostram o desvio padrão de três experimentos independentes ($n = 3$).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

É importante notar que além da dissolução limitante imposta pelo E_s , a taxa de extração também foi proporcional à $[\text{Fe}^{2+}]_i$ e à ρ_{polpa} . As maiores taxas de extração foram obtidas nos tempos iniciais, diminuindo posteriormente devido ao consumo de Fe^{2+} e calcopirita, enquanto o aumento considerável na concentração de íons Fe^{3+} , especialmente para 200 mmol L⁻¹:0,76% (razão 263) e 340 mmol L⁻¹:2% (razão 170), não proporcionou aumento na taxa de extração de cobre (Figuras 22 e 23).

Figura 23 - Variações da concentração de ferro total (Fe_{tot}) (símbolos abertos) e da razão das concentrações $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$) (barras), de acordo com o tempo, durante a lixiviação do concentrado de calcopirita sob diferentes condições de $[\text{Fe}^{2+}]_i$ e ρ_{polpa} . As razões $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ são mostradas entre parênteses. As barras de erro mostram o desvio padrão de três experimentos independentes ($n = 3$).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Assim sendo, os resultados mostraram que a lixiviação da calcopirita pelo caminho oxidativo apresentou cinética lenta, pois o aumento na concentração de íons Fe^{3+} não refletiu em um aumento na taxa de extração de cobre. A propósito, vários estudos anteriores relataram cinética de dissolução lenta sob condições com altas concentrações de Fe^{3+} ou altos valores de E_s (CÓRDOBA *et al.*, 2008; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2000; VELÁSQUEZ-YÉVENES; NICOL; MIKI, 2010; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010).

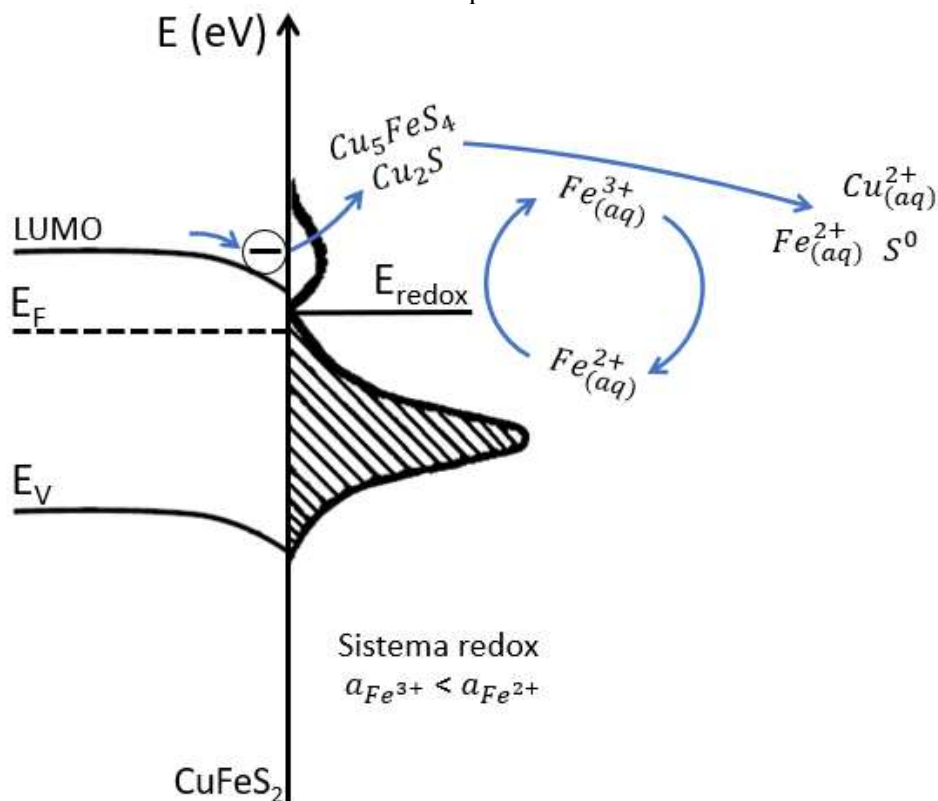
Como introduzido na Seção 1.3, para explicar esses resultados, a calcopirita deve ser considerada um semicondutor tipo-n em contato com uma solução eletrolítica, isto é, uma solução contendo o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Assim, as particularidades na transferência de cargas na interface calcopirita (semicondutor tipo-n)/lixivia (solução eletrolítica contendo par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) ditam a eficiência das reações envolvidas nesse processo. Além disso, devido ao

número limitado de portadores de carga em semicondutores, sua concentração na região de carga espacial pode ser a etapa limitante do processo.

De acordo com os resultados, a lixiviação da calcopirita pelo caminho redutivo possui uma maior eficiência comparada com o caminho oxidativo, pois em potenciais de solução maiores, a taxa de extração de cobre diminui com o aumento do potencial, apesar da lixiviação da calcopirita pelo caminho oxidativo ser termodinamicamente espontânea (Figuras 17 e 18). Por sua vez, quando o caminho redutivo não é inibido ($E_4, E_5 > E_S$), obteve-se uma eficiente extração (Figura 18).

Segundo a eletroquímica de semicondutores, isso ocorre porque em potenciais de solução elevados, propicia-se a retirada de elétrons da calcopirita (portadores de carga majoritários), causando uma região de depleção na sua região de carga espacial (Figura 11.A), que diminui a cinética de reações em sua superfície. Por sua vez, E_S suficientemente baixos favorece a lixiviação da calcopirita devido ao acúmulo de portadores majoritários na superfície da calcopirita (Figuras 11.C e 24).

Figura 24 - Modelo de transferência eletrônica na interface calcopirita (semicondutor tipo-n) e do par redox $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe^{3+}_{(aq)}$ na escala de energia (eV) sob $a_{Fe^{3+}} < a_{Fe^{2+}}$ no escuro. E_F , E_{redox} , E_g , E_V e LUMO são os níveis de energia do nível de Fermi, dos pares redox, do *band gap*, da borda da banda de valência e dos orbitais moleculares desocupados de menor energia, respectivamente. $a_{Fe^{3+}}$ e $a_{Fe^{2+}}$, são as atividades de Fe^{3+} e Fe^{2+} . A esfera com sinal – representa elétrons.



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Como pode ser observado no novo modelo proposto (Figura 24), a camada de acumulação de portadores de carga majoritários na região de carga espacial causa reações mais rápidas ($E_F < E_{\text{redox}}$ em eV ou $E_F > E_S$ em V, observe a escala de correlação entre os potenciais eletroquímicos (V) e os níveis de energia (eV) na Figura 8).

A camada de acumulação é causada pela injeção de elétrons provenientes dos íons Fe^{2+} nos orbitais moleculares desocupados de menor energia da calcopirita (LUMO). Os elétrons transferidos dos pares redox reduzem a calcopirita, produzindo compostos reduzidos, como bornita (se $E_4 > E_S$) e calcocita (se $E_5 > E_S$), que são rapidamente oxidados, regenerando íons Fe^{2+} . De fato, calcocita e bornita foram propostas e identificadas durante a lixiviação da calcopirita em potenciais mais baixos (BIEGLER, 1977; BIEGLER; HORNE, 1985; ELSHERIEF, 2002; GU *et al.*, 2013; HIROYOSHI *et al.*, 2000; LIANG *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2017; LIU; XIA; NIE, 2015; LIU *et al.*, 2016; MAJUSTE *et al.*, 2012; PRICE; CHILTON, 1980; VELÁSQUEZ-YÉVENES; NICOL; MIKI, 2010; WARREN; WADSWORTH; EL-RAGHY, 1982).

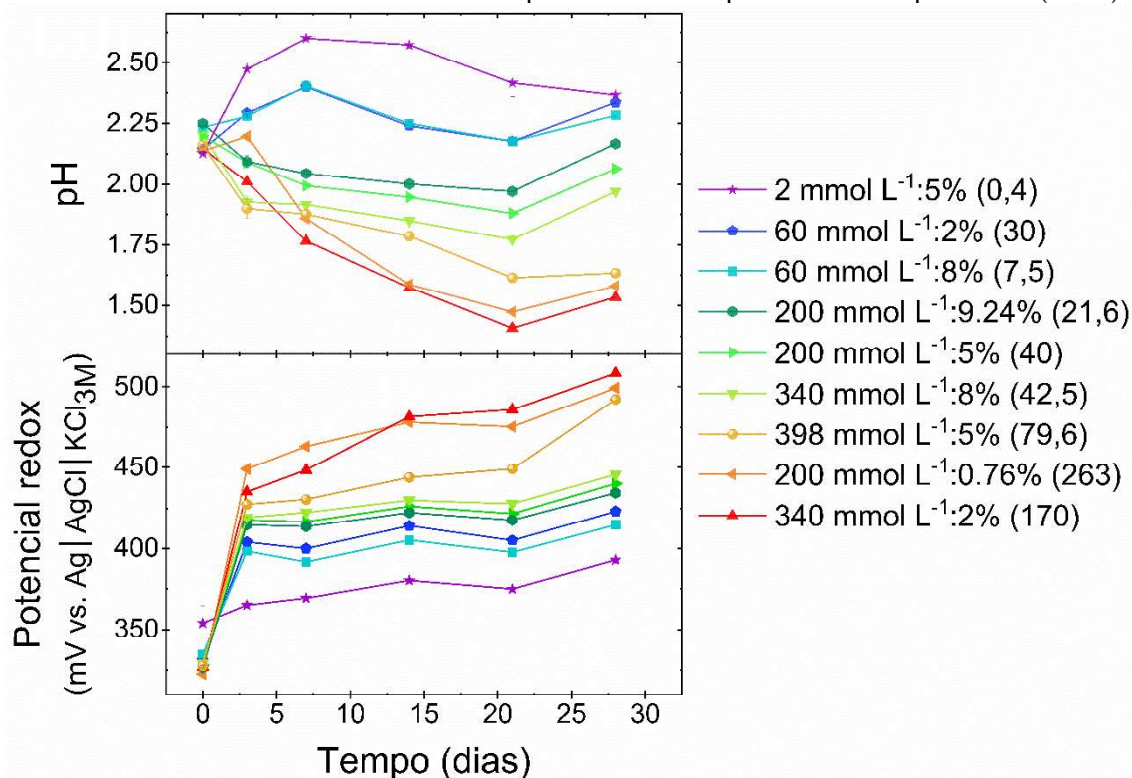
Ademais, o modelo teórico de dissolução oxido-redutiva da calcopirita a partir de sua estrutura eletrônica proposta por Crundwell (2021) pode ser utilizado para explicar os resultados. Segundo esse modelo, a característica não-ligante dos orbitais S-3p, Cu-3d na parte superior da banda de valência da calcopirita (Figura 6) influencia negativamente na taxa de dissolução oxidativa, uma vez que a remoção de um elétron de orbitais não-ligantes não propicia quebra de ligação ou leva a baixas cinéticas de reação.

Isso explicaria a baixa taxa e eficiência de extração de cobre em potenciais mais altos, notável nas condições 200 mmol L^{-1} :0,76% (razão 263) e 340 mmol L^{-1} :2% (razão 170) (Figuras 18 e 22). Por outro lado, a maior facilidade da calcopirita lixiviar pelo caminho redutivo, como pode ser melhor observado na condição 398 mmol L^{-1} :5% (razão 79,6), isto é, quando $E_4, E_5 > E_S$, seria explicado pela inserção de elétrons nos níveis vazios Fe-3d, S-3p de caráter antiligante (Figuras 6 e 24).

3.1.4 Novas hipóteses para explicar os resultados obtidos

Para auxiliar no entendimento dos fenômenos envolvidos na lixiviação da calcopirita, foram feitas medições de pH e E_S em função do tempo (Figura 25). O valor do pH aumentou inicialmente de 2,00 para $2,18 \pm 0,04$, dependendo das condições de cada frasco de reação.

Figura 25 - Variações de pH e E_s , de acordo com o tempo, durante a lixiviação do concentrado de calcopirita sob diferentes condições de $[Fe^{2+}]_i$ e ρ_{polpa} . As razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ são mostradas entre parênteses. As barras de erro mostram o desvio padrão de três experimentos independentes ($n = 3$).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

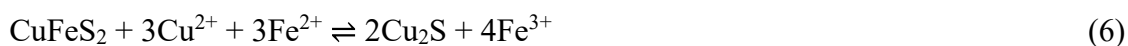
O meio inicialmente tornou-se mais ácido ao longo do tempo nos frascos que apresentaram precipitação considerável de sais de íons férricos, possivelmente devido à hidrólise de íons Fe^{3+} . Condições com menor $[Fe^{2+}]_i$ mostraram um aumento no pH, que pode ser atribuído ao consumo de ácido durante a lixiviação da calcopirita. Também pode ser visto que o E_s mais alto está associado a uma concentração mais alta de H^+ (Figura 25).

À luz dos resultados experimentais, três hipóteses foram consideradas para explicar os resultados, tendo em vista a complexidade do processo dinâmico de dissolução da calcopirita, que é função de múltiplas variáveis:

3.1.4.1 Primeira hipótese: $E_s < E_5$ promove a dissolução da calcopirita e menores potenciais de solução (E_s), devido à redução dos íons Fe^{3+} pela oxidação de maiores quantidades de calcocita, em comparação com a condição quando $E_s > E_5$.

A favor desta hipótese foram os resultados obtidos para as condições de 340 mmol L^{-1} :2% e 200 mmol L^{-1} :0,76%, e o aumento repentino no potencial E_s (justamente quando E_s se tornou maior que E_5) no final do ensaio para a condição de 398 mmol L^{-1} :5% (Figura 25). Tendo

isso em mente e considerando a produção de calcocita de acordo com a Equação 6, e que a oxidação da calcocita pode produzir íons Fe^{2+} de acordo com as Equações 7 e IX, a Equação IX pode ser escrita como a Equação 17:



Assim sendo, maior cinética na oxidação da calcocita formada, em comparação com a oxidação da calcopirita (Equação 5), explicaria os valores de E_s significativamente menores em condições quando $E_s < E_5$. Em outras palavras, quando a lixiviação redutiva da calcopirita não é interrompida, mais íons Fe^{3+} são convertidos em íons Fe^{2+} , devido à rápida oxidação da calcocita. A covelita também pode ser oxidada por íons Fe^{3+} , formando mais íons Fe^{2+} :



Vários estudos reportaram a rápida dissolução da calcocita, em comparação com a da calcopirita. Além disso, tem sido relatado que em condições com E_s inferior a E_5 , que tem sido descrito como “potencial crítico” por alguns autores, há a promoção da dissolução da calcopirita (DREISINGER; ABED, 2002; HIROYOSHI *et al.*, 2004; HOLLIDAY; RICHMOND, 1990; WANG *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2015).

Portanto, $E_s < E_5$ leva a uma diminuição da razão $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ e, conseqüentemente, uma maior diminuição de E_s , conforme mostrado na Figura 25. Assim, um aumento considerável nos valores de E_s e maiores razões $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ foram observadas quando E_s se tornou menor que E_5 , sugerindo que a formação de calcocita e sua oxidação tiveram uma grande influência na lixiviação da calcopirita. Isso foi mais precisamente observado para a condição de 398 mmol L⁻¹:5%, até o dia 21, com $E_s < E_5$ e $E_s = 449 \pm 1$ mV, enquanto no dia 28, quando E_s se tornou maior que E_5 , houve um aumento súbito em potencial de solução para 492 ± 1 mV.

Assim, esta hipótese mostrou que a presença de íons Fe^{3+} foi importante para oxidar a calcocita formada, mas a concentração de Fe^{3+} na solução não pode ser tão alta que $E_s > E_5$ a fim de uma eficiente lixiviação. O mesmo raciocínio poderia ser aplicado à formação de bornita, apesar dos resultados não mostrarem tanta importância na cinética quanto a formação e oxidação da calcocita, a baixa eficiência na extração de cobre na condição 200 mmol L⁻¹:0,76%,

que apresentou $E_S > E_4$, indica significativa influência do caminho da bornita (Equação 9) na cinética de extração de cobre.

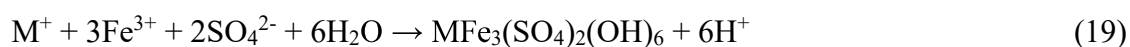
Esses resultados também estão de acordo com a eletroquímica de semicondutores, pois a não inibição das Equações 6 e 9 ($E_4, E_5 > E_S$), ou seja, pelo caminho redutivo da calcopirita, promoveu maiores eficiências de extração devido a injeção de elétrons provenientes dos íons Fe^{2+} nos orbitais LUMO de caráter antiligante da calcopirita ($E_F > E_S$), como mostrado na Figura 24.

3.1.4.2 Segunda hipótese: Altas razões $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ proporcionam aumentos do potencial da solução e da concentração de íons Fe^{3+} , que, por sua vez, sofrem hidrólise e tornam o meio mais ácido

Os íons Fe^{3+} são produzidos pelo caminho da lixiviação redutiva da calcopirita e também pela ação do oxigênio dissolvido. Assim, uma baixa densidade de polpa pode não fornecer uma quantidade suficiente de calcocita, que reduz os íons Fe^{3+} , como mostra a Equação 7.

Desse modo, uma maior taxa de formação de íons Fe^{3+} do que Fe^{2+} aumenta o potencial da solução, levando a $E_S > E_4, E_5$, que, por sua vez, inibe as produções de calcocita e bornita e contribui para aumentar ainda mais o potencial da solução, conforme descrito na primeira hipótese. Isso explica a relação de proporcionalidade entre $[Fe^{2+}]_i:\rho_{polpa}$ e potencial de solução, mostrado na Figura 25.

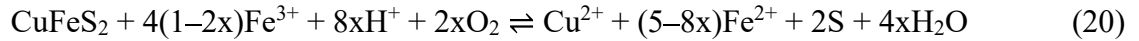
Além disso, um alto potencial de solução leva a um meio mais ácido por hidrólise de íons Fe^{3+} (CÓRDOBA *et al.*, 2008; KLAUBER, 2008), como mostra a Equação 19:



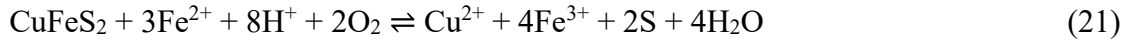
onde M pode ser K^+ , H_3O^+ , Na^+ ou NH_4^+ .

3.1.4.3 Terceira hipótese: Maiores concentrações de íons Fe^{3+} proporcionam menor consumo de ácido pela calcopirita.

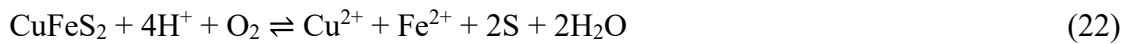
Além da hidrólise do ferro, outro fator que poderia explicar a diminuição do pH, à medida que o potencial E_S aumenta, seria o consumo de íons H^+ durante a lixiviação da calcopirita, considerando que a oxidação da calcocita pode ocorrer por íons Fe^{3+} (Equação 7) e por oxigênio (Equação 8). As reações de oxidação e redução 6, 7 e 8 podem ser sumarizadas pela Equação 20 (HIROYOSHI *et al.*, 2000):



onde, x é a fração molar de Cu_2S oxidado pelo oxigênio. Por exemplo, se o mineral fosse completamente oxidado pelo oxigênio dissolvido, x seria 1 (Equação 21):



Assim, se os quatro moles de Fe^{3+} gerados na redução de um mol de calcopirita na Equação 6 fossem usados na oxidação de um mol de Cu_2S e o outro mol de Cu_2S fosse oxidado pelo oxigênio, x seria 0,5 e a Equação 20 pode ser reescrita da seguinte forma:



que corresponde à simples soma das Equações 6, 7 e 8.

Analisando as Equações 20, 21 e 22, quanto menor o valor de x tanto menor o consumo de H^+ pelo mineral. Em outras palavras, a presença de maiores concentrações de Fe^{3+} explicaria os valores de pH mais ácidos obtidos nestas condições. O mesmo raciocínio pode ser aplicado à oxidação do mineral e seus intermediários de acordo com suas reações (Tabela A.1), substituindo os elétrons pelos pares redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.

Resumindo, temos:

$E_S > E_5$, E_4 (causado em condições com altas razões $[\text{Fe}^{2+}]_i : \rho_{\text{polpa}}$) inibe as Equações 6 e 9 e promove maiores $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}^+]$.

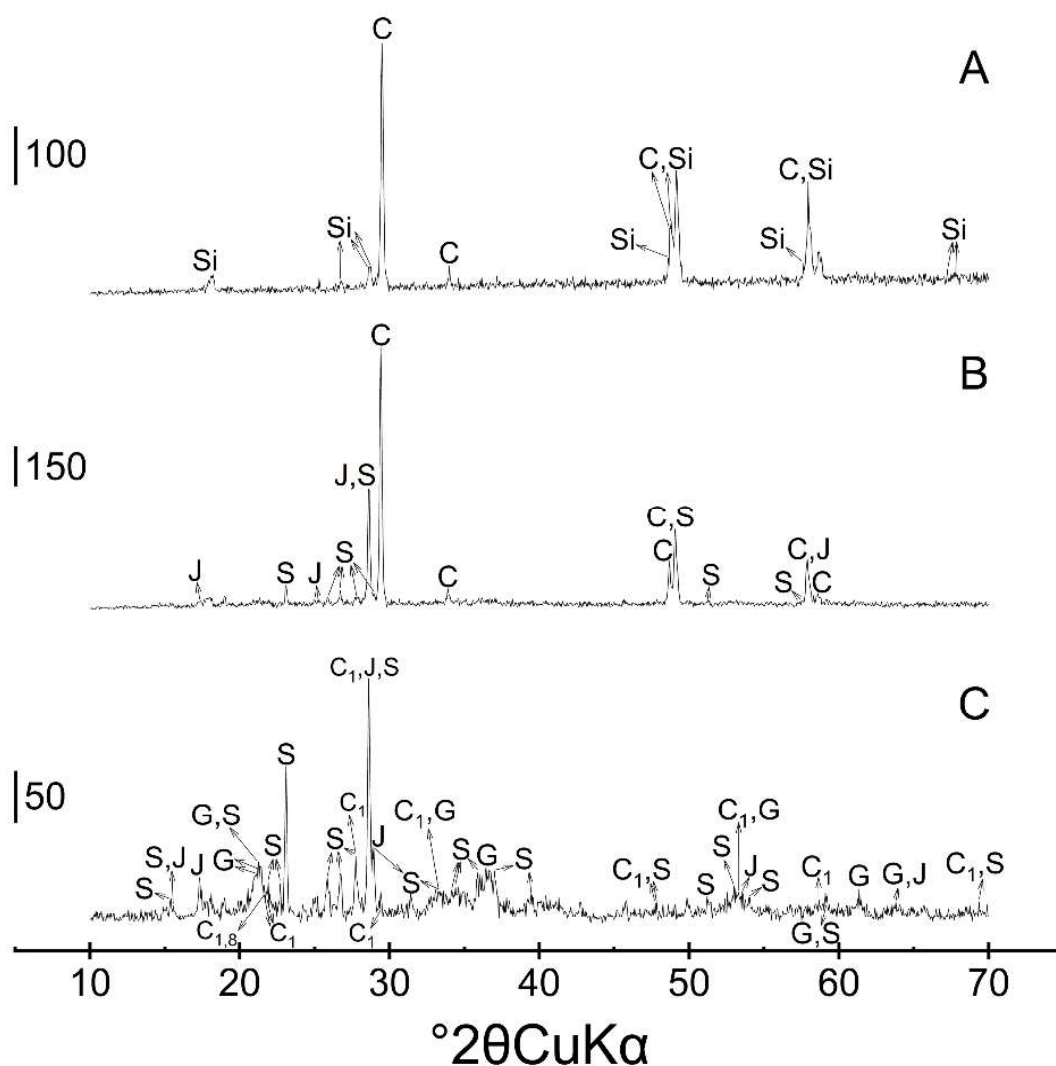
$E_S < E_5$, E_4 (causado em condições com menores razões $[\text{Fe}^{2+}]_i : \rho_{\text{polpa}}$) não inibe as Equações 6 e 9 e promove menores $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}^+]$.

De acordo com o modelo proposto, razões $[\text{Fe}^{2+}]_i : \rho_{\text{polpa}}$ ($\text{mmol L}^{-1}/\%$) em valores próximos a 80 (na faixa de 200 a 398 mmol L^{-1} de Fe^{2+}) resultaram em taxas mais altas e eficiente extração de cobre de concentrado de calcopirita em 28 dias, nas condições dos experimentos, pois $E_S < E_5$, E_4 .

3.1.5 Difração de raios-X

A Figura 26 mostra os espectros de DRX da amostra original de concentrado de calcopirita (Figura 26.A) e os resíduos finais de lixiviação (Figura 26.B, 25.C e A.1). Poucas novas fases cristalinas e baixas intensidades para espécies como jarosita e enxofre (Figura A.1) foram observadas nos tratamentos com menores $[\text{Fe}^{2+}]_i$ ($\leq 60 \text{ mmol L}^{-1}$). Na presença de 200 mmol L^{-1} de Fe^{2+} , essas fases foram mais evidentes, principalmente para a densidade de polpa mais alta (Figuras 26.B e A.1).

Figura 26 - Difratogramas de raios X do concentrado de calcopirita (A) e dos resíduos obtidos após 28 dias de lixiviação usando razões $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ de $200 \text{ mmol L}^{-1}:9,24\%$ (B) e $398 \text{ mmol L}^{-1}:5\%$ (C). Símbolos: C (CuFeS_2), Si (SiO_2), J (jarositas), S (S , S_6 , S_8), G (FeOOH , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$), C_1 (CuS), $\text{C}_{1.8}$ ($\text{C}_{1.8}\text{S}$). As barras verticais mostram as escalas (contagens relativas).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

As diminuições dos picos de calcopirita nos espectros dos resíduos corresponderam a maior extração de cobre, enquanto os picos correspondentes à fase cristalina de calcopirita não foram encontrados para a condição com maior solubilização de cobre (398 mmol L⁻¹:5%) (Figura 26. C).

A presença de enxofre (S, S₈ e S₆) foi detectada nos resíduos, conforme mostrado pelas reações envolvendo a lixiviação da calcopirita (Tabela A.1), e relatado em vários estudos (DUTRIZAC, 1989; KHOSHKHOO *et al.*, 2014; KLAUBER *et al.*, 2001). Jarositas (XFe₃(SO₄)₂(OH)₆) (onde X pode ser K⁺, NH₄⁺ ou H₃O⁺) e outros precipitados de ferro (FeO(OH) e Fe₂O₃H₂O) resultaram da hidrólise de Fe³⁺ (CÓRDOBA *et al.*, 2008; KHOSHKHOO *et al.*, 2014), enquanto CuS e intermediários (Cu_{1,8}S e Cu_{1,96}S) originaram-se da oxidação da calcocita (BIEGLER, 1977; GU *et al.*, 2013), de acordo com a Equação geral 23.



Os picos de CuS foram identificados para as condições 60 mmol L⁻¹:2%, 60 mmol L⁻¹:8%, 340 mmol L⁻¹:2% e 398 mmol L⁻¹:5%. Jarositas não foram identificados para a condição de 2 mmol L⁻¹:5%, enquanto enxofre não foi identificado para as condições de 2 mmol L⁻¹:5% e 60 mmol L⁻¹:8%, possivelmente devido à baixa [Fe²⁺]_i e alta densidade de polpa. Por outro lado, picos correspondentes a Cu_{1,8}S e Cu_{1,96}S foram identificados apenas para as condições 340 mmol L⁻¹:8% e 398 mmol L⁻¹:5%. Para facilitar a visualização, os picos correspondentes aos óxidos de silício (SiO₂), que estavam presentes nos espectros para todos os resíduos, foram marcados apenas no espectro do concentrado de calcopirita. Todos esses achados corroboraram as discussões anteriores.

Precipitados de ferro e enxofre elementar não afetaram a dissolução do cobre em nenhuma das condições estudadas. Outros estudos também relataram nenhum efeito dessas chamadas espécies passivantes (ARENA *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2017, 2016; O'CONNOR; EKSTEEN, 2020). A Tabela 12 resume os resultados obtidos.

Tabela 12 - Resumo das fases cristalinas identificadas por análise de difração de raios X dos resíduos de calcopirita lixiviados.

$[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ (mmol L ⁻¹ /%)	2:5	60:2	60:8	200:0.76	200:5	200:9.24	340:2	340:8	398:5
CuFeS ₂	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-
S, S ₆ e S ₈	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓
[XFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]*	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FeOOH, Fe ₂ O ₃ H ₂ O	-	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓
CuS	-	✓	✓	-	-	-	✓	-	✓
Cu _{1,96} S	-	-	-	-	-	-	-	✓	-
Cu _{1,8} S	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓

*X pode ser K⁺, NH₄⁺, ou H₃O⁺.

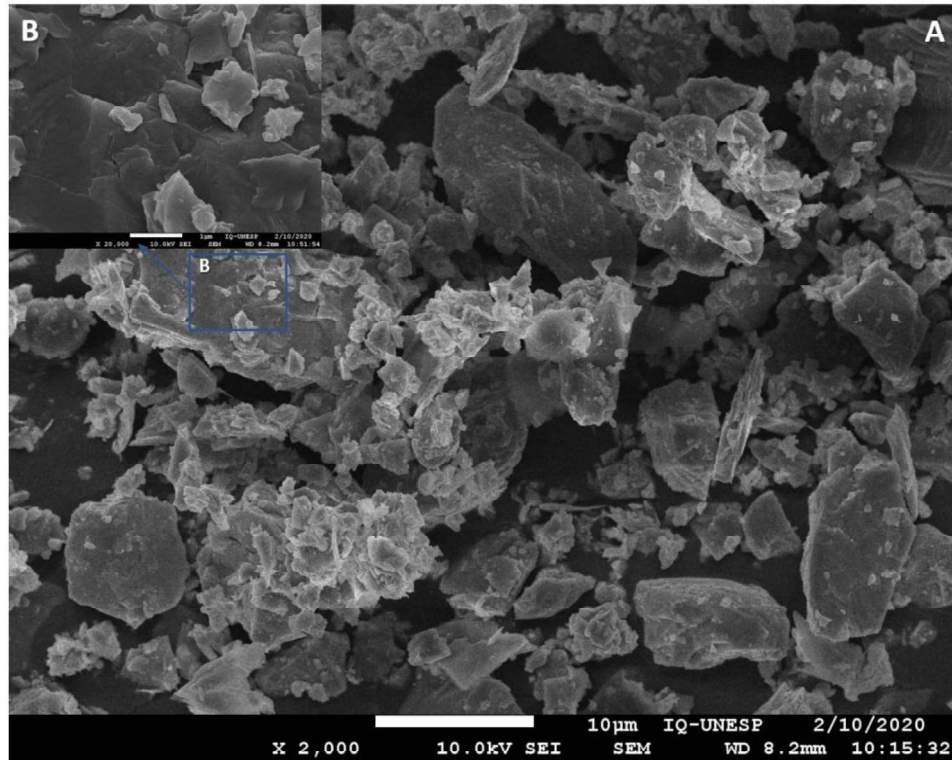
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, é importante destacar que a passivação não foi observada, uma vez que as espécies consideradas passivantes foram encontradas em condições com altas porcentagens de extração de cobre, bem como em condições com alto potencial de solução e menor cinética de dissolução.

3.1.6 MEV e EDS

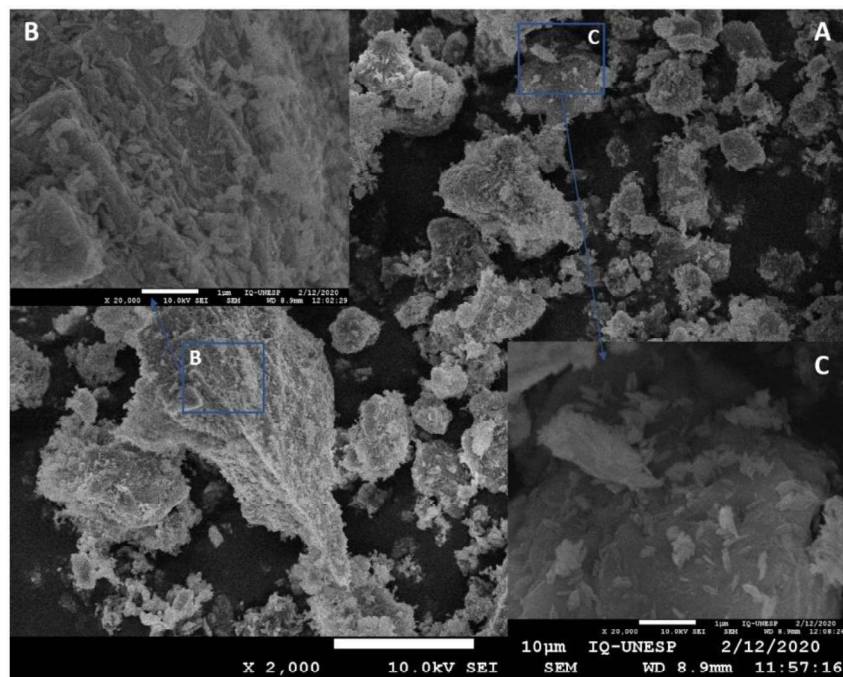
Figuras 27-29 mostram micrografias eletrônicas de varredura do concentrado de calcopirita e os resíduos finais para as condições de lixiviação de 340 mmol L⁻¹:8% e 398 mmol L⁻¹:5%.

Figura 27 - Micrografias eletrônicas de varredura do concentrado de calcopirita antes do processo de lixiviação, em aumentos de 2000x (A) e 20000x (B).



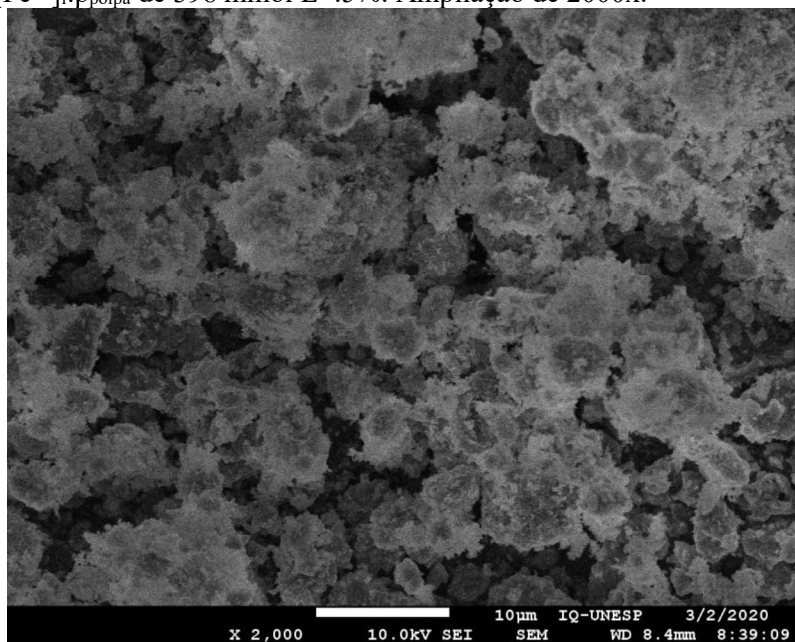
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Figura 28 - Micrografias eletrônicas de varredura do resíduo obtidas após 28 dias de lixiviação para a condição $[\text{Fe}^{2+}]_i : \rho_{\text{polpa}}$ de 340 mmol L⁻¹:8%. Ampliações de 2000x (A) e duas regiões de 20000x (B e C).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Figura 29 - Micrografia eletrônica de varredura do resíduo obtido após 28 dias de lixiviação para a condição $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ de 398 mmol L⁻¹:5%. Ampliação de 2000x.



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

A imagem da Figura 27 mostra partículas maiores com partículas menores depositadas no topo, todas com morfologias variáveis devido aos processos de moagem e flotação. A Figura 28 mostra a superfície do concentrado de calcopirita após 28 dias de extração de cobre com 62% de rendimento ($[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}} = 42,5$). Houve dissolução quase completa das partículas menores e corrosão das partículas maiores, com a presença de produtos de dissolução na superfície do mineral.

Quando a razão $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ foi de 79,6, a extração de cobre aumentou para 91% e a morfologia da superfície do resíduo mudou completamente (Figura 29), mostrando forte corrosão do material original e formação de estruturas que tinham certa semelhança entre si e eram característicos de vários produtos de dissolução de calcopirita, como demonstrado por difratometria de raios-X (Figuras 26 e A.1). É importante destacar a ausência de calcopirita para a condição de 398 mmol L⁻¹:5%, de acordo com as análises SEM/EDS e XRD.

De acordo com os resultados de EDS (Tabela 13), tanto o concentrado de calcopirita quanto os resíduos lixiviados apresentaram composições heterogêneas. Por exemplo, as regiões A e B da Figura 27 apresentaram diferentes concentrações de elementos, conforme mostrado nos espectros EDS e no mapeamento de elementos nestas regiões (Figura A.2). Concentrações de Cu, Fe e S de $29 \pm 3\%$, $26 \pm 1\%$ e $23 \pm 2\%$, respectivamente, foram obtidas para três regiões selecionadas aleatoriamente do concentrado de calcopirita. Uma dessas regiões é mostrada na Figura 27.A.

Os espectros de EDS (Figura A.3 e Tabela 13) das regiões B e C na Figura 28 mostraram que a superfície do resíduo lixiviado para a condição de 340 mmol L⁻¹:8% tinha duas regiões com composições diferentes. Na região C, a superfície do resíduo estava coberta com Fe e O, indicando a formação de precipitados de ferro que provavelmente eram óxidos ou hidróxidos, como mostram os resultados de DRX (Tabela 12). Por outro lado, na região B, houve maiores intensidades dos sinais para S e principalmente Cu (Figura A.3b), revelando uma superfície exposta contendo intermediários calcopirita e calcocita, conforme indicado pelos resultados de DRX (Tabela 12).

O resíduo obtido para a condição de 398 mmol L⁻¹:5% (Figura 29) apresentou sinais EDS (Figura A.4, Tabela 13) correspondentes a concentrações muito baixas de cobre. Isso foi confirmado pela análise química das soluções, indicando extração de cobre em torno de 90%. Fe e O predominaram na superfície, o que está de acordo com os resultados de DRX pode ser atribuído à presença de jarosita e óxidos e hidróxidos de ferro (Figura 26.C, Tabela 13).

Tabela 13 - Resumo dos resultados da microanálise EDS (% em massa) para o concentrado de calcopirita e os resíduos após 28 dias de lixiviação.

[Fe ²⁺] _{i:ρ_{polpa}} (mmol L ⁻¹ /%)	Concentrado		340:8		398:5	
	calcopirítico					
Região	A	B	A	B	C	
Elemento						
(%, massa)						
Cu	28,97	41,37	10,19	31,13	0,95	2,18
S	20,21	21,06	7,03	19,03	1,65	3,88
Fe	25,7	31,05	51,75	39,41	39,96	61,87
O	14,81	5,08	27,77	9,93	36,28	32,07
Si	5,62	0,86	2,2	0,22	10,01	
Al	1,83	0,07	0,54		5,05	
Ca	1,17	0,31			0,26	
Mg	1,15	0,19	0,29	0,08	5,66	
K	0,53		0,23	0,2	0,17	

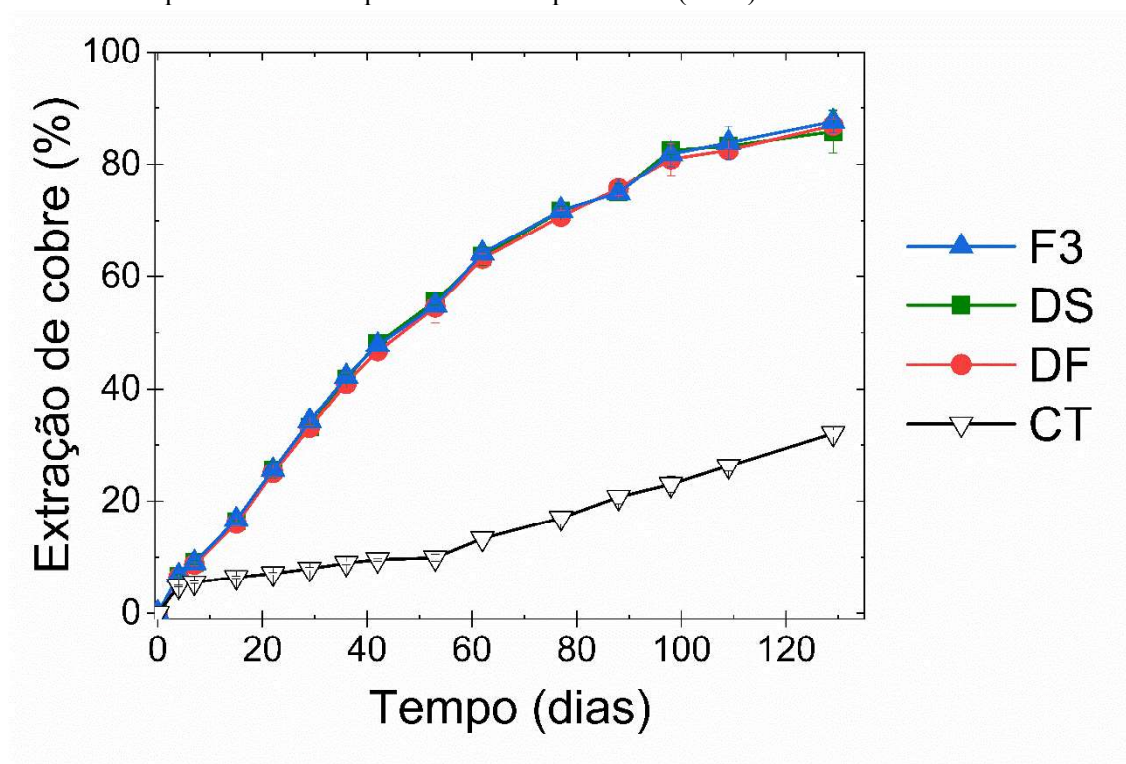
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

3.2 Biolixiviação

3.2.1 Biolixiviação do concentrado calcopirítico

Foram realizados ensaios de biolixiviação de concentrado calcopirítico em frascos utilizando consórcios (DS, DF e F3), que foram comparados com o controle abiótico (CT). A Figura 30 mostra a variação de extração de cobre com o tempo.

Figura 30 - Porcentagem de extração de cobre do concentrado de calcopirita em função do tempo para diferentes consórcios (DS, DF e F3) e comparados com o controle (CT). As barras de erro mostram desvio padrão de três experimentos independentes (n = 3).



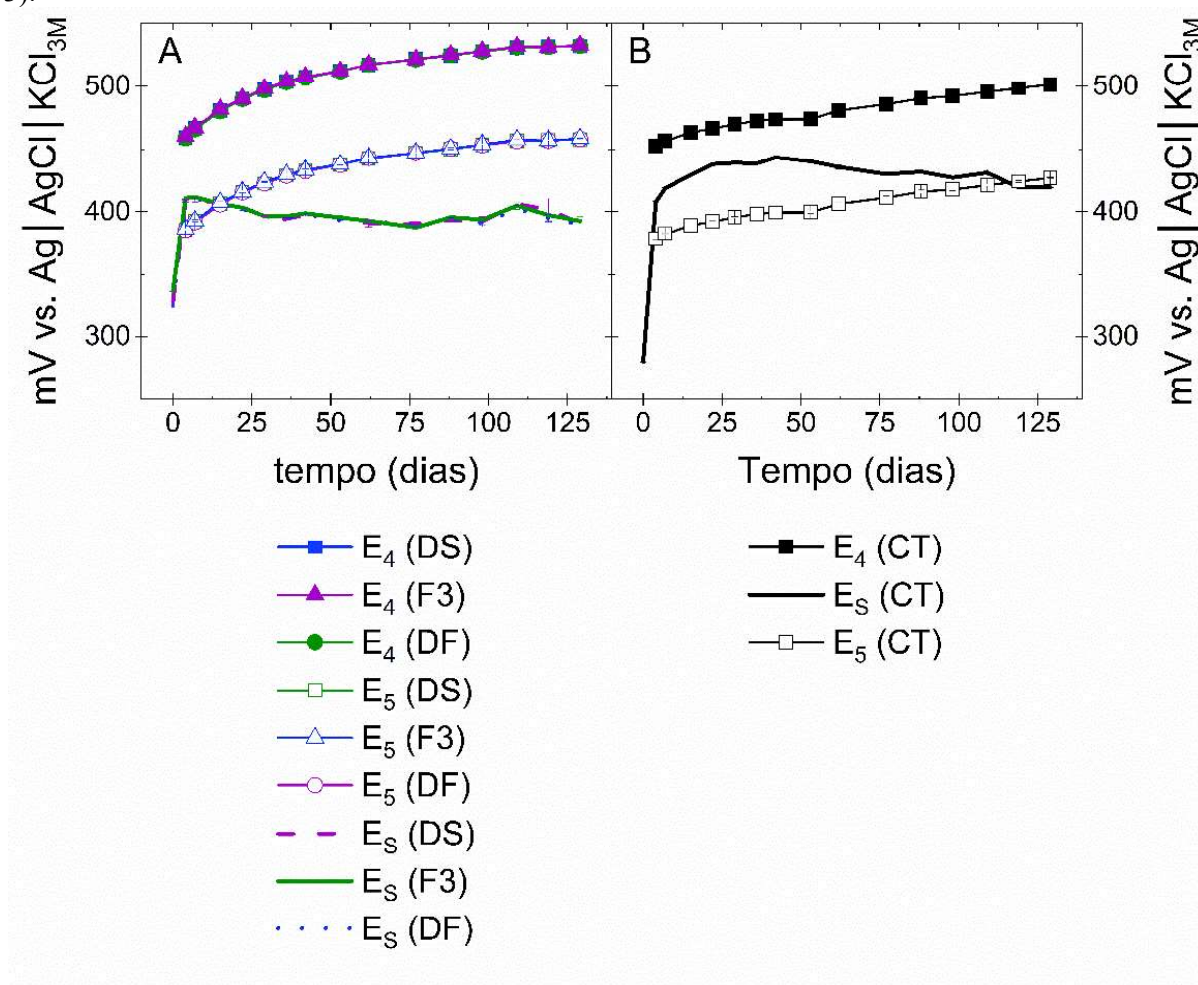
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Houve maior porcentagem de extração de cobre nos frascos inoculados com quase 90% de extração em 129 dias, por outro lado, no controle foi obtido apenas cerca de 30% no mesmo período. Esses resultados indicam que a atividade biológica contribuíram positivamente na dissolução da calcopirita.

A diferença nas porcentagens de extração de cobre entre os frascos inoculados e o controle também pode ser explicada considerando a espontaneidade de reações envolvidas na lixiviação da calcopirita durante o experimento. A calcopirita e seus intermediários podem ser lixivados tanto redutivamente quanto oxidativamente, como mostra suas mais importantes

reações (Tabelas 2 e A.1). Assim, considerando a análise dos resultados da lixiviação do concentrado calcopirítico a partir de um planejamento central (Seção 3.1), foi decidido examinar a influência das reações descritas pelos potenciais E_4 e E_5 , que demonstraram terem maior influência na cinética de extração de cobre. A Figura 31 mostra a variação dos potenciais de solução (E_s) e dos potenciais E_4 e E_5 com o tempo.

Figura 31 - Potenciais de solução (E_s) e potenciais de Nernst (E_4 e E_5) calculados usando as Equações IV e V em função do tempo, para diferentes consórcios (A: DS, DF e F3) e comparados com o controle (B: CT). As barras de erro mostram o desvio padrão de três experimentos independentes ($n = 3$).



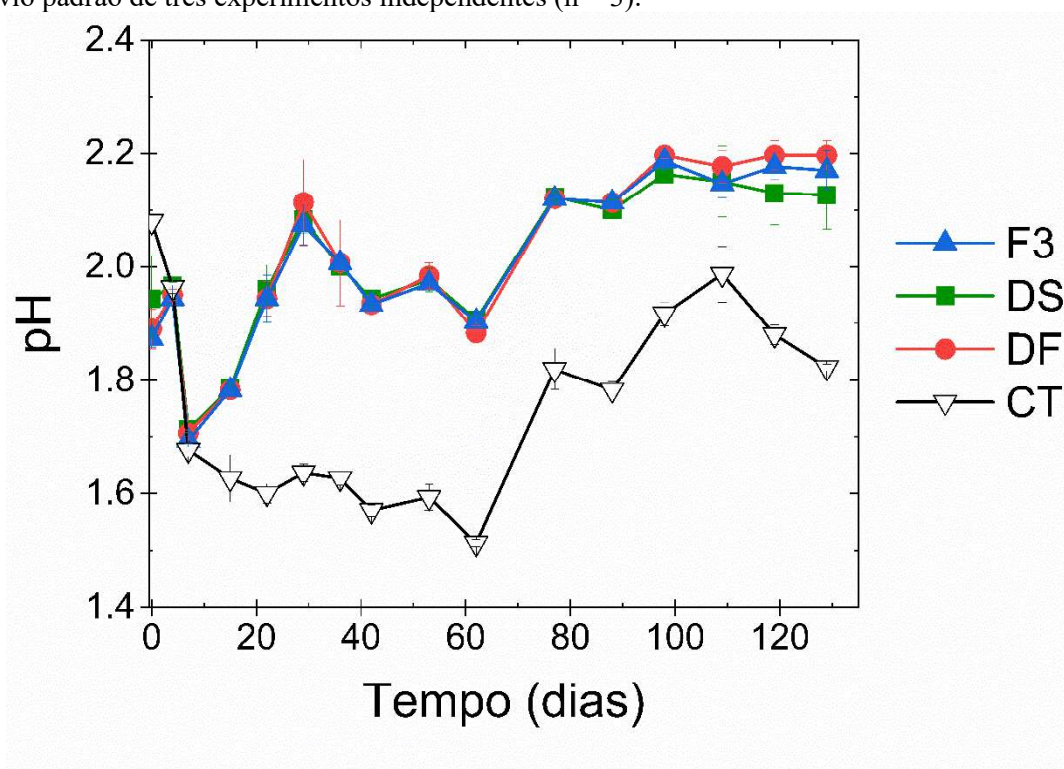
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

De acordo com a Figura 31, os potenciais de solução (E_s) nos frascos inoculados (DS, DF e F3) foram inferiores ao controle estéril (CT). Os microrganismos selecionados presentes nos consórcios, de alguma maneira, foram capazes de manter E_s com valores menores que E_s após o décimo quinto dia até o final do experimento (129 dias). Em outras palavras, ao contrário do controle, a lixiviação da calcopirita pelo da Equação 6 não foi termodinamicamente inibida,

isto é, os elétrons espontaneamente tendem a reduzir a calcopirita, pois a mesma apresenta uma região de potencial maior em relação aos pares redox em solução.

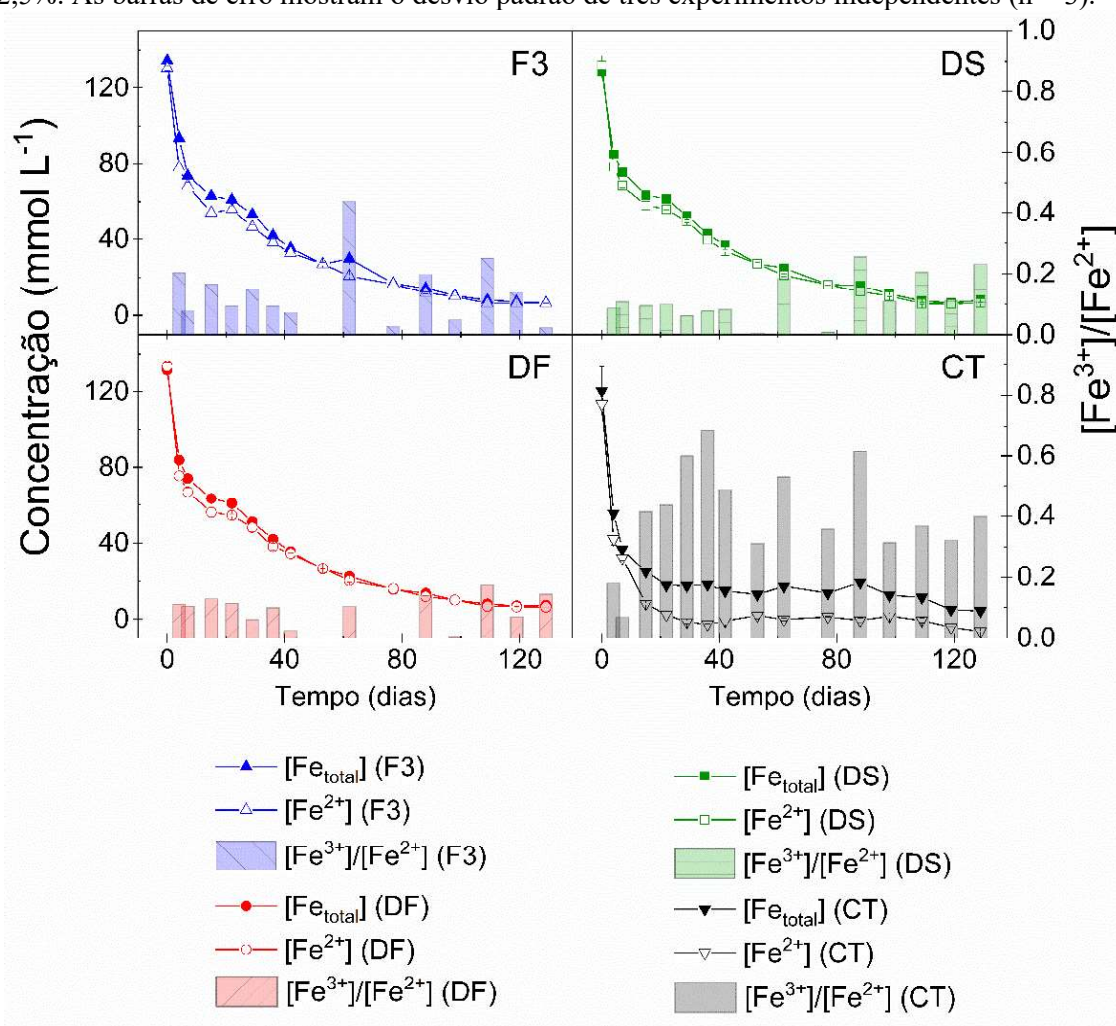
Uma possível explicação seria que, além das cepas selecionadas não terem preferência na oxidação de íons Fe^{2+} , a manutenção de pH um pouco mais altos ($\text{pH} \approx 1,9\text{-}2,1$) pelos microrganismos (Figura 32) poderia promover a precipitação de íons Fe^{3+} (Figura 33), que por sua vez, propiciaria potenciais de solução (Es) mais baixos (Figura 31).

Figura 32 - Variação de pH em função do tempo durante a biolixiviação do concentrado de calcopirita com consórcios (DS, DF e F3) comparados com o controle (CT). As barras de erro mostram o desvio padrão de três experimentos independentes ($n = 3$).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Figura 33 - Variação na concentração de íons de ferro total ($[\text{Fe}_{\text{total}}]$), Fe^{2+} ($[\text{Fe}^{2+}]$) e razão das concentrações de Fe^{3+} e Fe^{2+} ($[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$) em função do tempo de biolixiviação do concentrado de calcopirita usando os consórcios F3, DS e DF e o controle (CT). 65°C, 150 rpm e densidade da polpa de 2,5%. As barras de erro mostram o desvio padrão de três experimentos independentes ($n = 3$).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Resultados similares foram encontrados na literatura, Vilcáez, Suto e Inoue (2008) também argumentaram que a promoção da biolixiviação pode ser feita pela diminuição do potencial com a remoção de íons Fe^{3+} por precipitação. Ahmadi et al. (2010) observaram potenciais de solução mais baixos em ensaios utilizando microrganismos, que obtiveram maiores eficiências de extração. Castro e Donati (2016) também observaram menores valores de potencial de solução em experimentos de biolixiviação utilizando uma cepa com baixa habilidade de oxidar íons Fe^{2+} , que promoveu a lixiviação do concentrado calcopirítico, outros trabalhos também evidenciaram uma eficiente lixiviação da calcopirita em potenciais de solução mais baixos (BEVILAQUA *et al.*, 2014; CÓRDOBA *et al.*, 2008; GU *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2013; MASAKI *et al.*, 2018; PETERSEN; DIXON, 2006; RISSONI TOLEDO *et al.*,

2022; SANTOS *et al.*, 2017; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2002; THIRD; CORD-RUWISCH; WATLING, 2000; VELÁSQUEZ-YÉVENES; NICOL; MIKI, 2010; WATLING, 2013; YANG; LIU; CHEN, 2015; ZHAO *et al.*, 2015, 2019).

Além dos potenciais de solução mais baixos, os frascos inoculados apresentaram maiores valores de E_4 e E_5 comparado ao controle (Figura 31). Isso pode ser consequência da maior extração de cobre desde o início do ensaio pela ação microbiana. Como mostra as Equações de Nernst das reações redox IV e V (Tabela 3), quanto maior a atividade ou concentração de íons cobre tanto maiores os valores de E_4 e E_5 , e isso facilita a possibilidade da lixiviação óxido-redutiva da calcopirita pelo mecanismo das reações descritas pelas Equações 6 e 9.

A propósito, Biegler e Horne (1985) observaram isso em testes de voltametria cíclica com eletrodo de calcopirita: após os autores encontrarem ondas catódicas e anódicas com o eletrodo não agitado, eles relataram um aumento dessas ondas ao adicionar íons cobre no meio, indicando a participação de íons cobre nas reações envolvendo o eletrodo de calcopirita. Assim, a Equação V foi usada para explicar o aumento da onda catódica ao adicionar íons cobre, e a oxidação da calcocita formada justificou o aumento da onda anódica. Outros trabalhos também constatarem a participação positiva de íons cobre na cinética de lixiviação da calcopirita (HIROYOSHI *et al.*, 2004; HIROYOSHI; KITAGAWA; TSUNEKAWA, 2008; SANDSTRÖM; SHCHUKAREV; PAUL, 2005; WANG *et al.*, 2016).

Assim, o potencial de solução provou ser uma das variáveis mais importantes do experimento e isso está de acordo com a eletroquímica de semicondutores (Seção 1.3.3). Espera-se que a velocidade das reações na superfície da calcopirita seja um reflexo de sua natureza semicondutora, ou seja, reações mais rápidas são esperadas em condições que proporcionem uma camada de acúmulo de portadores de carga majoritária em sua superfície (BOTT, 1998; CRUNDWELL, 2015, 2021; CRUNDWELL *et al.*, 2015; GERISCHER, 1990; MEMMING, 2015; OSSEO-ASARE, 1992).

No caso da calcopirita, por ser um semicondutor tipo-n (PRIDMORE; SHUEY, 1976), os elétrons são seus portadores majoritários, portanto, os íons Fe^{2+} podem favorecer reações em sua superfície com a injeção de elétrons em sua banda de condução, causando sua redução em espécies que são mais facilmente dissolvidas, como calcocita e bornita, identificadas por DRX (Seção 3.2.1.1).

3.2.1.1 Difração de raios-X e análise MEV/EDS

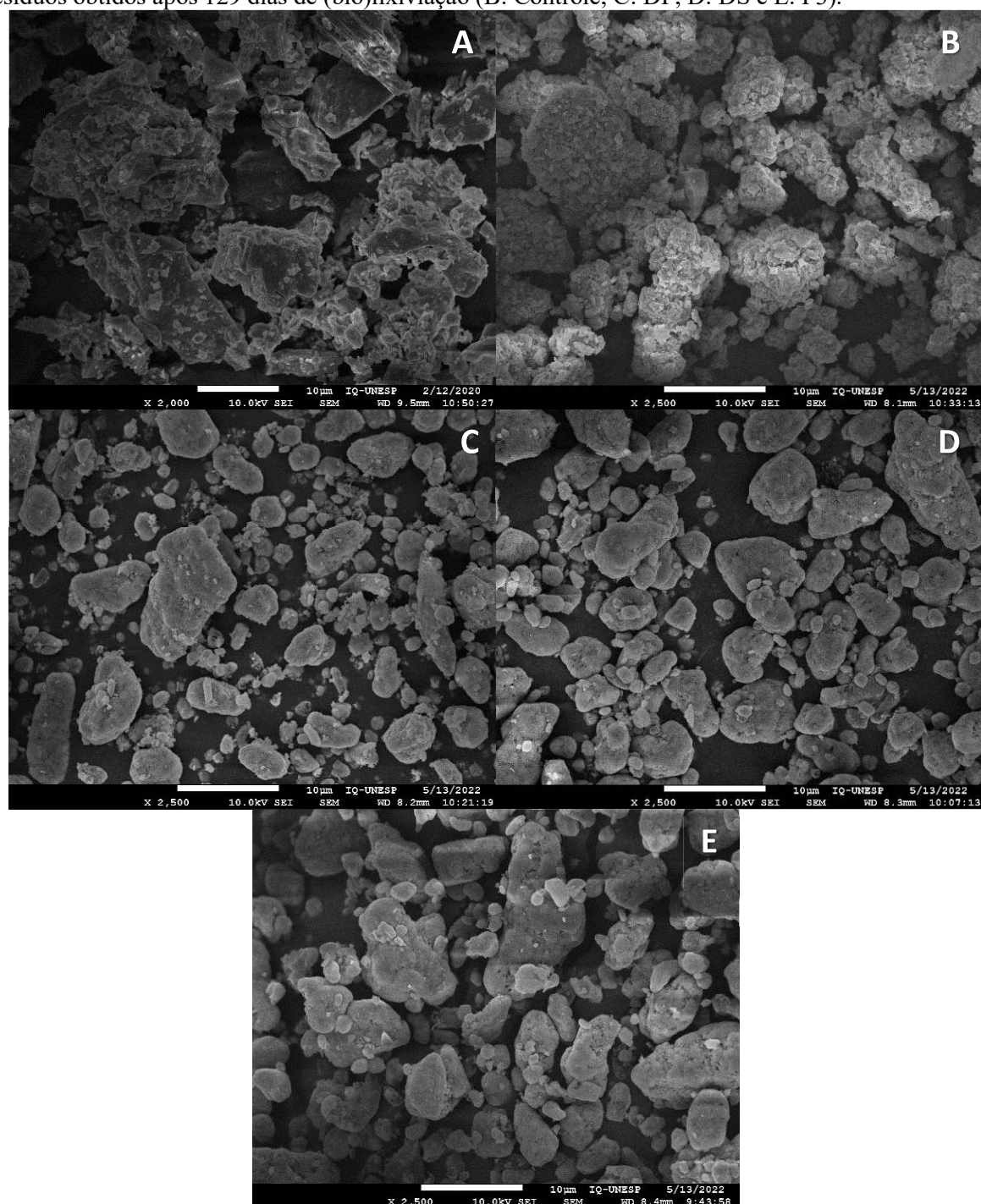
Houve uma maior diminuição nos picos correspondentes à calcopirita nos resíduos DF, F3 e DS devido à eficiente recuperação de cobre promovida pela ação microbiana (Figura 34). Várias espécies intermediárias foram identificadas, indicando que a oxidação-redução da calcopirita pode seguir vários mecanismos.

É interessante notar a presença de covelita, bornita, calcocita e seus intermediários (Cu_xS , $1 < x < 2$) apenas nos resíduos obtidos após a biolixiviação (Figura 34.C, D e E), ou seja, a formação desses intermediários pode estar associada a uma dissolução eficiente da calcopirita a partir de sua redução em menores potenciais de solução.

Enxofre e jarosita foram confirmados por DRX em todos os resíduos (Figura 34), sugerindo que a mera detecção dessas espécies não evidencia passivação. A propósito, a queda substancial do pH (Figura 32) está relacionada à hidrólise do ferro e formação de jarositas (Equação 19). O pH continuou a diminuir no controle, por outro lado, o pH permaneceu próximo ao Meio 88 nos frascos inoculados. Valores de pH mais baixos no controle também podem ser explicados por seus valores de potencial de solução mais altos (Seções 3.1.4.2 e 3.1.4.3, RISSONI TOLEDO *et al.*, 2022).

As micrografias eletrônicas de varredura mostram que o concentrado de calcopirita, anteriormente com várias partículas mais retangulares e até pontiagudas, corroeu para morfologias mais arredondadas (Figura 35). Os resíduos de biolixiviação apresentaram superfícies mais lisas que o resíduo controle, sugerindo que a ação microbiana evitou a formação de uma quantidade excessiva de precipitado sobre o minério.

Figura 35 - Micrografias eletrônicas de varredura do concentrado de calcopirita (A) e dos resíduos obtidos após 129 dias de (bio)lixiviação (B: Controle, C: DF, D: DS e E: F3).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Os resultados de EDS mostram mais enxofre na superfície do resíduo do controle do que nos resíduos biolixiviados (Tabela 14, Figura A.5), indicando que o enxofre foi preferencialmente metabolizado e solubilizado por microrganismos. Além disso, apesar da menor eficiência de lixiviação no Controle (Figura 30) e detecção de picos correspondentes à calcopirita por DRX (Figura 34.B), os espectros de EDS não identificaram uma quantidade apreciável de cobre na superfície de seus resíduos, provavelmente devido ao recobrimento de sua superfície por precipitados.

Tabela 14 - Resultados da microanálise EDS (% em massa) (Figura A.5) para o concentrado de calcopirita e os resíduos de (bio)lixiviação após 129 dias de lixiviação.

Elemento	Concentrado calcopirítico	Controle	DF	DS	F3
Cu	25,3	1,37	1,62	1,86	1,96
Fe	25,3	38,8	46,2	46,8	49,2
S	23,9	13,5	6,56	7,35	7,55
O	14,3	34,4	29,9	30,7	29,8

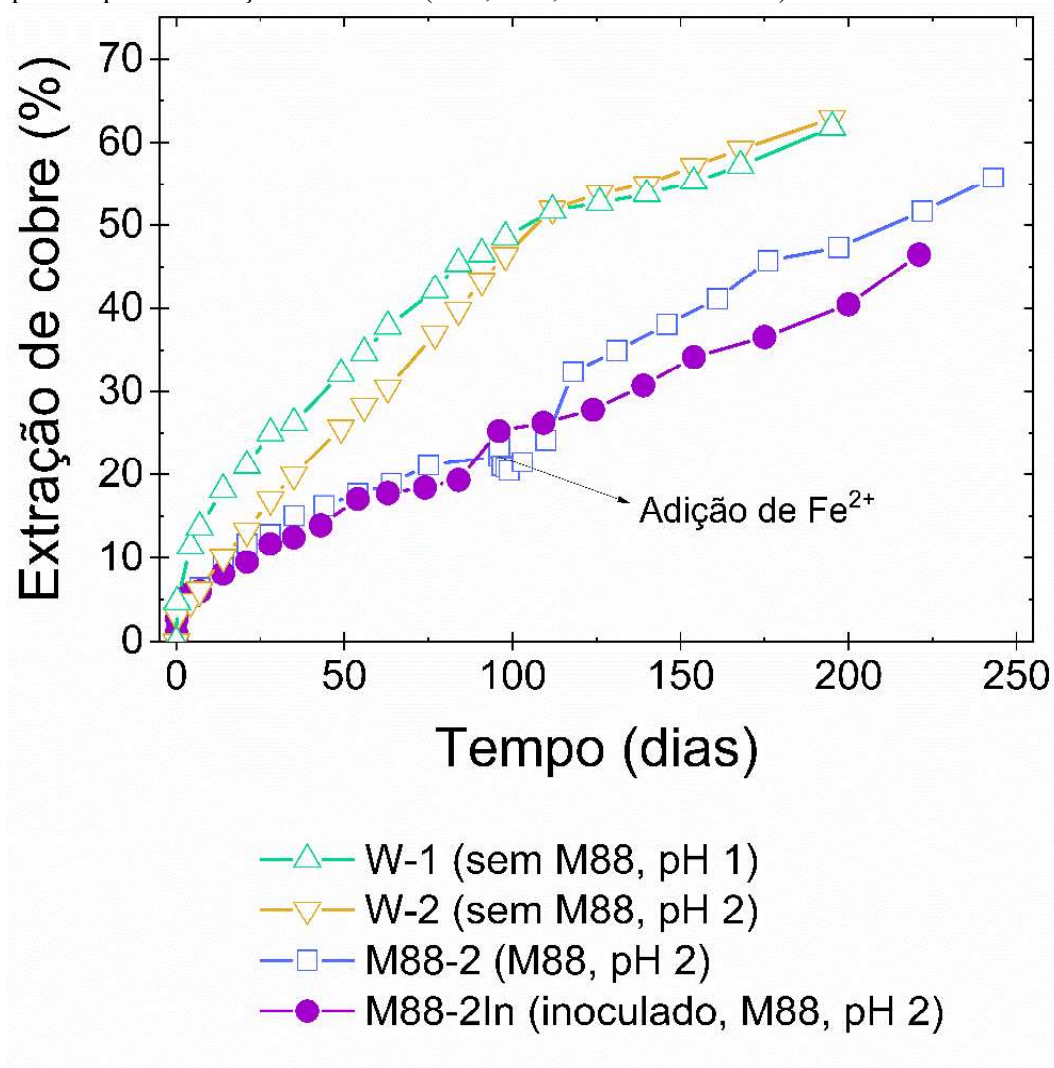
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

O recobrimento superficial dos resíduos biolixiviados não impediu a solubilização do cobre ($\approx 90\%$), o que descarta a passivação de sua superfície mesmo com a identificação de espécies ditas passivadoras (por exemplo jarosita e enxofre), pois o metabolismo microbiano foi capaz de proporcionar melhores condições para a solubilização do concentrado de calcopirita, como a manutenção de um potencial de solução adequado. Assim, um consórcio desses microrganismos foi utilizado para estudar a biolixiviação de minério de calcopirita de baixo teor em reatores.

3.2.2 Biolixiviação de minério calcopirítico de baixo teor

Experimentos de biolixiviação usando minério de calcopirita de baixo teor mostraram maiores extrações de cobre nas condições dos reatores W-1 e W-2 (sem meio de cultura M88 em pH 1 e 2, respectivamente) em comparação com M88-2 (com M88, pH 2) e M88-2In (reator inoculado, com M88, pH 2) (Tabela 6): próximo ao 200º dia de experimento, os percentuais de extração dos reatores W-1, W-2, M88-2 e M88-2In foram de 61,80%, 62,88%, 47,33% e 40,47%, respectivamente (Figura 36). Algumas interpretações desses resultados podem ser feitas correlacionando-os com a presença de microrganismos, consumo de ácido, variação na concentração de ferro e potenciais redox.

Figura 36 - Porcentagem de extração de cobre do minério de calcopirita de baixo teor em função do tempo nas quatro condições estudadas (W-1, W-2, M88-2 e M88-2In).

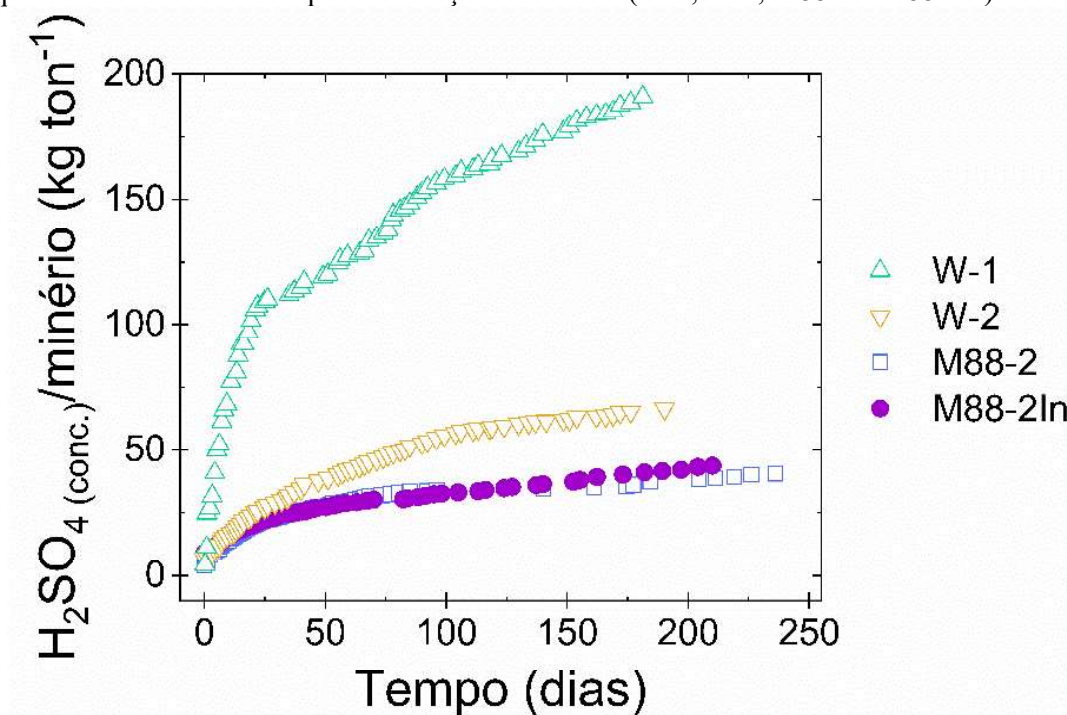


Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Não houve inoculação de microrganismos no M88-2, entretanto, mesmo sem fornecimento de ar (Tabela 6), foram detectados células microbianas em sua lixívia. Isso poderia justificar porcentagens de extração próximas entre as condições M88-2 e M88-2In, principalmente até o dia 96° (antes da adição de íons Fe^{2+}), que foram de 22,17% e 25,25%, respectivamente. Atribuímos a origem desses microrganismos ao próprio minério, de fato, Mutch, Watling e Watkin (2010) também detectaram microrganismos não inoculados na sua coluna. Assim sendo, é provável que microrganismos extremofílicos permaneçam inativos ou em dormência no minério até serem ativados quando as condições do ambiente se tornem favoráveis, a propósito, muitas pilhas de biolixiviação iniciam sua atividade com microrganismos provenientes do próprio minério (CÁRDENAS; QUATRINI; HOLMES, 2016).

As porcentagens mais baixas de extração de cobre das condições M88-2 e M88-2In (Figura 36) sugerem que o meio de cultivo teve efeito negativo na eficiência de lixiviação, talvez devido à maior força iônica do meio de cultura, o que reduz a disponibilidade de solvatação do íon cobre pela água. Por outro lado, essas condições tiveram menor consumo de ácido (Figura 37), indicando oxidação de compostos de enxofre pelos microrganismos.

Figura 37 - Consumo de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}$ em função do tempo durante a biolixiviação de minério calcopirítico de baixo teor nas quatro condições estudadas (W-1, W-2, M88-2 e M88-2In).

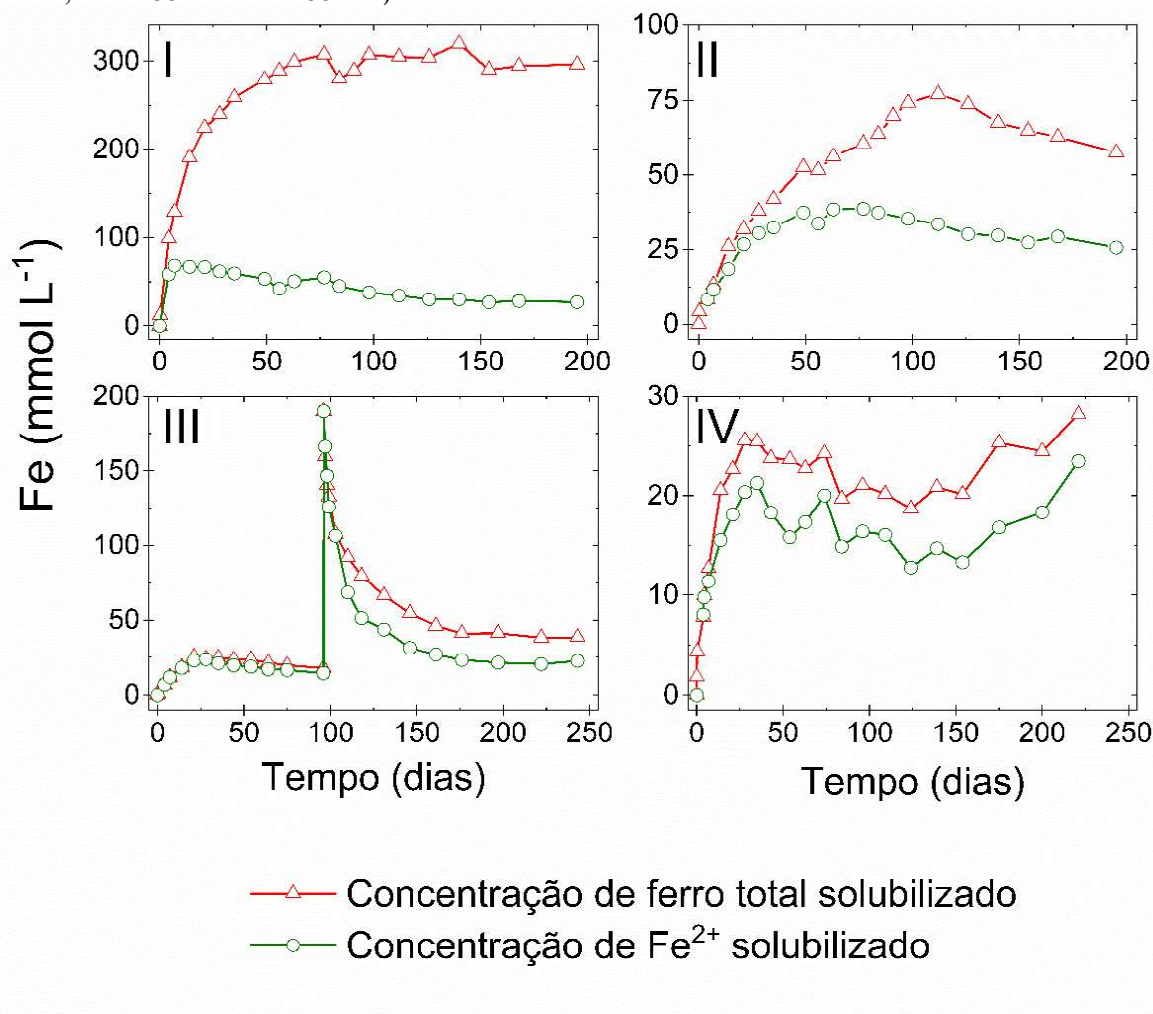


Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Apesar do expressivo maior consumo de ácido sulfúrico em W-1 (Figura 37), a partir do 112º dia, não houve significativa diferença na extração de íons cobre entre W-1 e W-2 (Figura 36).

Concentrações mais altas de ferro total solúvel foram observadas no reator W-1 (Figura 38), alcançando valor próximo a 290 mmol L^{-1} no 91º dia e se mantendo praticamente constante até o final do ensaio (195º dia). Por suas vezes, W-2 atinge seu maior valor no 112º dia com cerca de 77 mmol L^{-1} e sofre uma diminuição dessa concentração para 58 mmol L^{-1} no 195º dia. Como não houve adição de íons de ferro nessas condições, sua presença é consequência da própria lixiviação do minério. Esses resultados mostram menor hidrólise de íons de ferro em W-1, outros trabalhos também relataram maior precipitação de ferro em meios menos ácidos (KAKSONEN *et al.*, 2014; NAZARI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2013).

Figura 38 - Variações da concentração de ferro total solubilizado e Fe^{2+} de acordo com o tempo, durante a biolixiviação de minério calcopirítico de baixo teor nas quatro condições estudadas (I: W-1, II: W-2, III: M88-2 e IV: M88-2In).

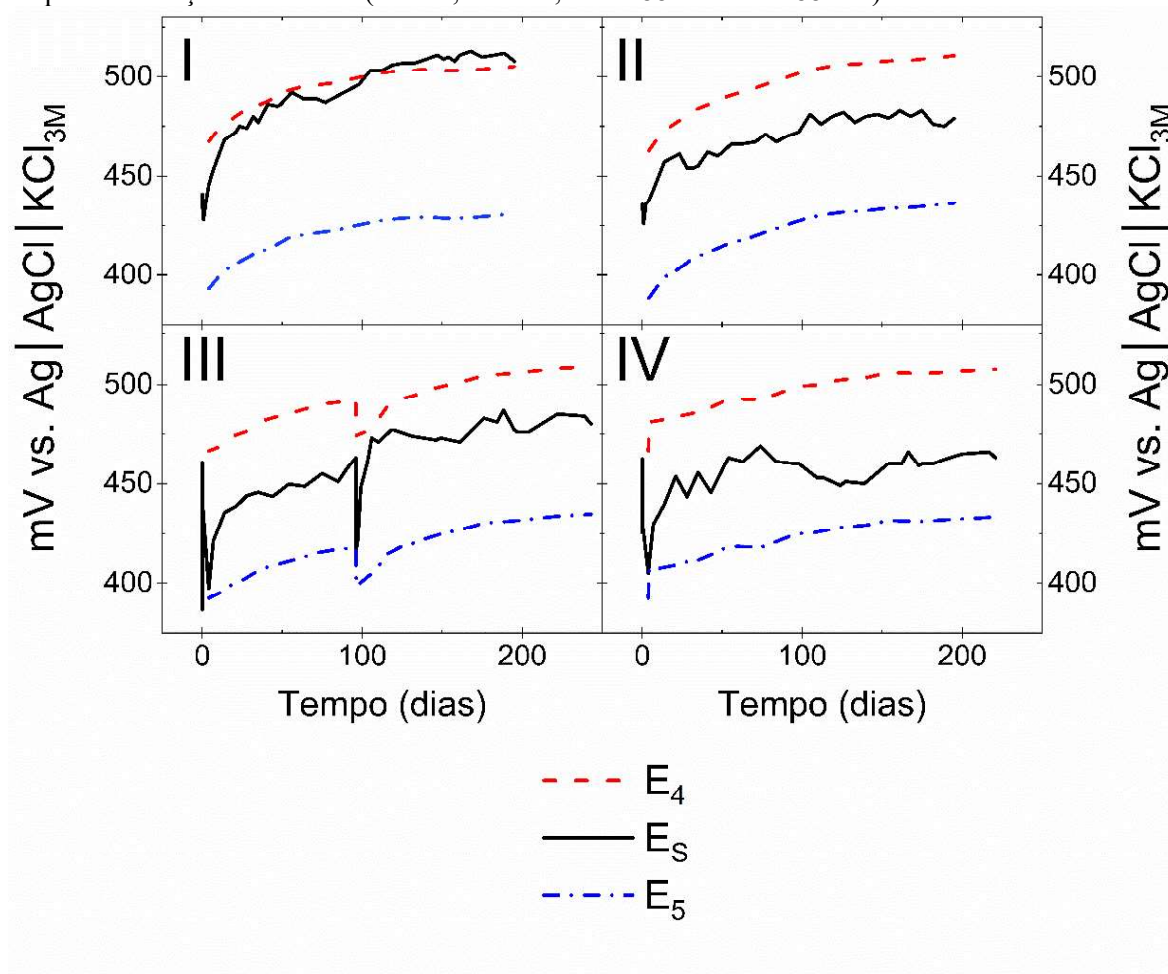


Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

A hidrólise de ferro é atribuída como causa de baixa eficiência na lixiviação da calcopirita (DONATI; CASTRO; URBIETA, 2016; SRICHANDAN *et al.*, 2020), contudo, um pH menos ácido e consequente maior precipitação de ferro em W-2 não resultou em menor porcentagem de extração de cobre comparada à W-1 no final do experimento (Figura 36). Isso sugere que o potencial de solução desempenha um papel decisivo e mais importante que o pH e a presença de precipitados de ferro na extração de cobre da calcopirita.

Assim, da mesma maneira que nos experimentos anteriores (Seções 3.1 e 3.2.1), as porcentagens de extração de cobre podem ser analisadas considerando a espontaneidade de reações envolvidas na lixiviação da calcopirita. Então, os potenciais E_4 e E_5 , que demonstraram terem maior influência na eficiência de biolixiviação, foram plotados junto com os potenciais de solução (E_s) em função do tempo (Figura 39).

Figura 39 - Potenciais de solução (E_s) e potenciais de Nernst (E_4 e E_5) calculados usando as Equações IV e V em função do tempo, durante a biolixiviação do minério de calcopirita de baixo teor nas quatro condições estudadas (I: W-1, II: W-2, III: M88-2 e IV: M88-2In).



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

A Figura 39 mostra que o potencial E_5 foi inferior ao E_s durante todo tempo de experimento nas quatro condições estudadas, isso significa que, ao contrário da biolixiviação do concentrado de calcopirita, a lixiviação da calcopirita descrita pelo mecanismo da Equação 6 foi impedida, isso poderia justificar a baixa cinética de extração de cobre nos reatores.

Por outro lado, exceto em W-1, o potencial da solução permitiu a lixiviação da calcopirita pelo mecanismo da Equação 9 em todo o intervalo de tempo de todas as outras condições ($E_4 > E_s$). Entre os 96° e 112° dias, o potencial de Nernst E_4 , tornou-se menor que o potencial de solução ($E_4 < E_s$), justamente no intervalo de tempo que a porcentagem de extração da W-2 se torna superior à W-1 (Figura 36). Em outras palavras, quando $E_4 < E_s$, o mecanismo de lixiviação descrito pela Equação 9 em W-1 é interrompido, o que refletiu em uma queda em sua taxa de extração de cobre.

A promoção da lixiviação da calcopirita com a adição de íons Fe^{2+} no 96º dia do reator M88-2 ocorreu mesmo com sua rápida precipitação (Figuras 36 e 38), uma vez que a formação de precipitados de ferro é facilitada em temperaturas mais altas (KAKSONEN *et al.*, 2017). O aumento da concentração de íons Fe^{2+} diminuiu o potencial da solução, entretanto, E_4 e E_5 também diminuíram (Figura 39), o que está de acordo com as Equações IV e V. Assim, talvez, essa estratégia também deva ser acompanhada com a adição de íons de cobre para manter valores mais elevados de E_4 e E_5 .

Além disso, a adição de íons Fe^{2+} inicialmente diminuiu a concentração de cobre solúvel no meio com um subsequente aumento em sua taxa de recuperação, que ultrapassou a porcentagem de extração de M88-2In. (Figura 36). Isso pode ser atribuído à formação de intermediários reduzidos de sulfeto de cobre pela ação redutora de íons Fe^{2+} seguida de sua rápida oxidação. Assim, estratégias que forneçam potenciais E_4 e E_5 maiores que E_5 devem ser consideradas em futuros estudos de biolixiviação de minério de calcopirita de baixo teor, isso poderia ser alcançado com uma concentração adequada de íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Portanto, pela perspectiva termodinâmica, a análise da espontaneidade das Equações 6 e 9 satisfatoriamente explicam os resultados da biolixiviação do concentrado e do minério de baixo teor, isto é, a calcopirita é mais eficientemente biolixiviada no escuro em condições de potenciais de solução mais baixos (principalmente quando o caminho pela Equação 6 não é impedido).

Nesse ínterim, também há a influência da natureza semicondutora da calcopirita em contato com uma solução eletrolítica (par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), que explica o porquê disso (Seção 1.3.3): em potenciais de solução mais baixos com suficiente concentração de espécies reduzidas, forma-se uma camada de acumulação de portadores de carga majoritários na região de carga espacial da calcopirita, que causa reações mais rápidas. A camada de acumulação é causada pela injeção de elétrons nos orbitais LUMO, esses elétrons são transferidos dos íons Fe^{2+} para a superfície da calcopirita, produzindo compostos reduzidos, como calcocita e bornita, que são rapidamente oxidados (Figuras 11.C e 24).

Assim sendo, a partir da análise da literatura científica e dos resultados obtidos, na próxima seção, foi elaborado um modelo teórico para a (foto-)(bio)lixiviação da calcopirita pela perspectiva da foto-eletroquímica de semicondutores a fim de orientar novos estudos.

3.3 Modelos para a (foto-)(bio)hidrometalurgia da calcopirita pela perspectiva da foto-eletroquímica de semicondutores

A transferência de carga interfacial entre a calcopirita e o eletrólito desempenha um papel crucial na cinética da extração do cobre. Ao contrário dos metais, os semicondutores possuem uma concentração limitada de portadores de carga, de modo que suas reações eletroquímicas não são apenas uma função de processos de fase aquosa, mas principalmente de processos de fase sólida, uma vez que o transporte de portadores de carga através da região de carga espacial pode ser o fator limitante da velocidade de reação (CRUNDWELL, 1988b; GERISCHER, 1990; MEMMING, 2015; OSSEO-ASARE, 1992). Assim, a partir das premissas da foto-eletroquímica de semicondutores, foram propostos três novos modos para uma eficiente (foto-)(bio)lixiviação da calcopirita (Figura 40).

Conforme observado nos resultados experimentais e na Seção 1.3.3.3, apesar da lenta cinética de (bio)lixiviação da calcopirita no escuro em condições oxidantes ou de potencial de solução alto, a (bio)lixiviação pode ser promovida pela ajuda da irradiação de luz, que é esperado pelas suas propriedades semicondutoras (CRUNDWELL, 1988b, 2021; CRUNDWELL *et al.*, 2021; OSSEO-ASARE, 1992; YEPSSEN; YÁÑEZ; MANSILLA, 2018; ZHOU *et al.*, 2015). Isto é, a cinética das reações mostradas na Tabela 2 ou A.1 pode ser melhorada pela irradiação de luz com energia para ao menos se excitar elétrons da banda de valência para orbitais LUMO da calcopirita (Figura 13). Por exemplo, com o foto-efeito, a formação de foto-buracos podem facilitar a injeção de elétrons, por sua vez, os elétrons excitados podem ser mais facilmente capturados pelas espécies oxidantes, como íons Fe^{3+} .

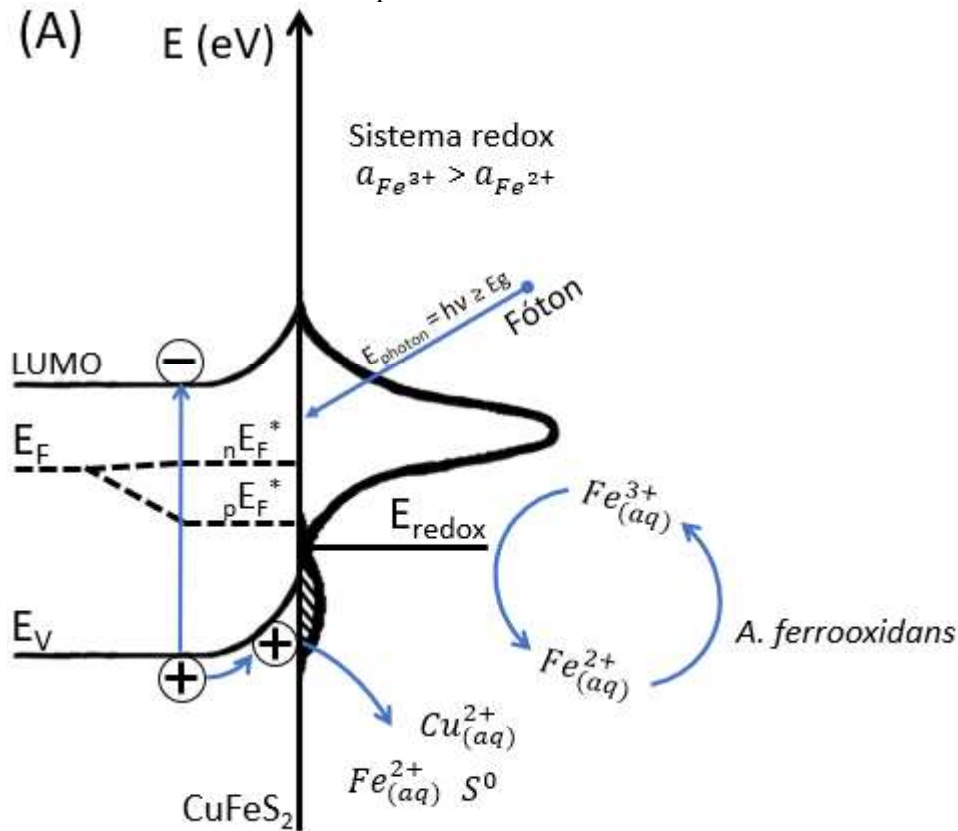
Assim sendo, avaliando o caminho de oxidação sob adequada irradiação e considerando a injeção de buracos na calcopirita por íons Fe^{3+} (Equação 24), as Equações XII, XIII, XVI e XVII podem ser respectivamente reescritas como Equações 25, 26, 27 e 28.

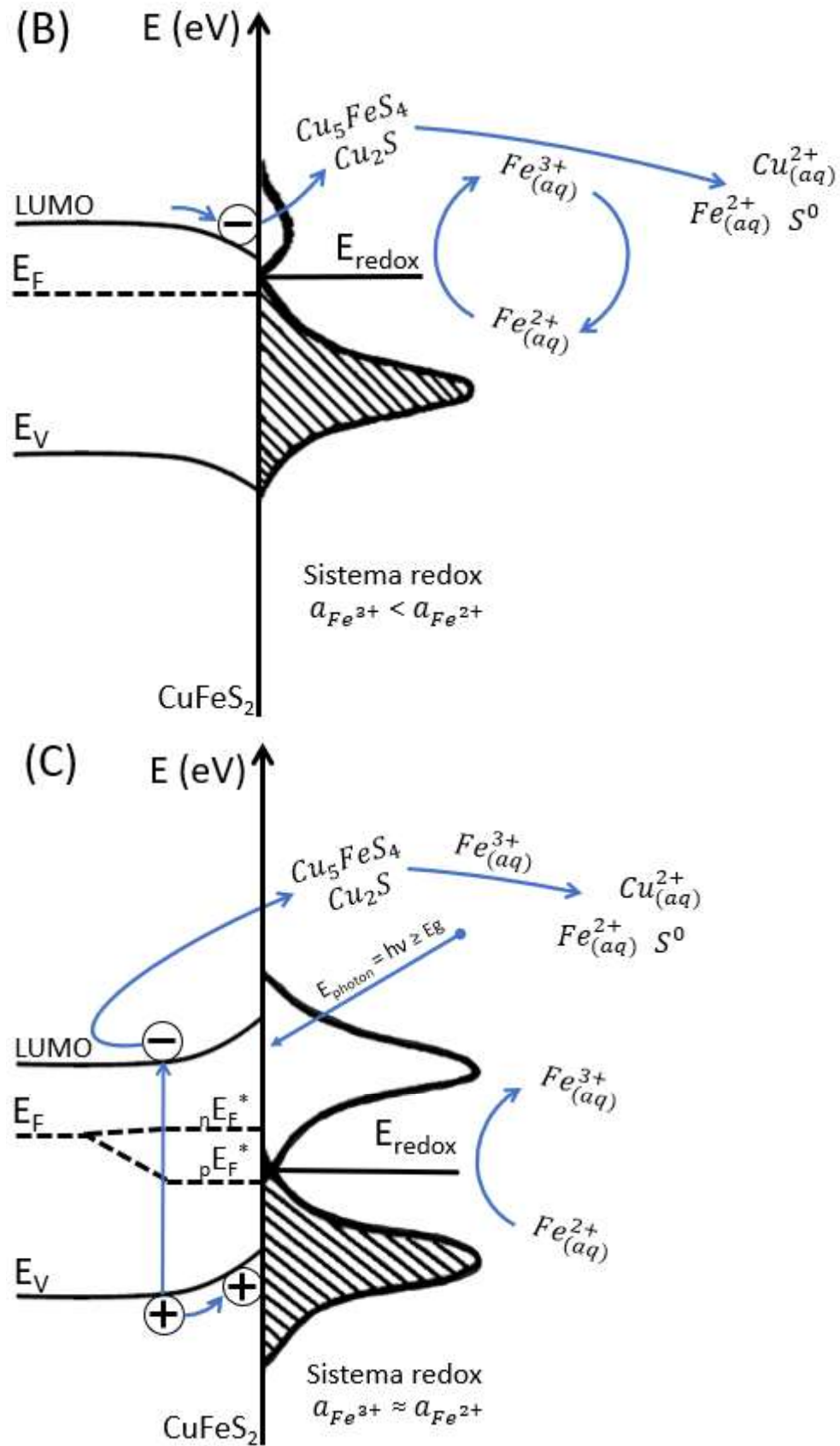


Essas reações podem ocorrer na foto-biolixiviação oxidativa da calcopirita mostradas no modelo apresentado na Figura 40.A. Note que a presença de microrganismos oxidantes de ferro, como o *A. ferrooxidans*, pode promover o processo com a contínua oxidação de íons Fe^{2+} , por sua vez, a luz propicia a formação de pares elétrons-buracos, que são essenciais para facilitar a redução de Fe^{3+} .

Além disso, uma eficiente lixiviação da calcopirita pelo caminho redutivo pode ser obtido no escuro, como mostrado nesse presente trabalho (RISSONI TOLEDO *et al.*, 2022; THOMEO, 2021) (Figura 40.B) ou sob adequada iluminação com menores concentrações de íons Fe^{2+} e menor razão $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ (Figura 40.C).

Figura 40 - Modelo de transferência eletrônica na interface calcopirita/solução eletrolítica com par $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ na escala de energia (eV) em três condições: $a_{\text{Fe}^{3+}} > a_{\text{Fe}^{2+}}$ sob irradiação luminosa na presença de microrganismo oxidante de ferro (A), $a_{\text{Fe}^{3+}} < a_{\text{Fe}^{2+}}$ no escuro (B), $a_{\text{Fe}^{3+}} \approx a_{\text{Fe}^{2+}}$ sob irradiação luminosa. E_F , nE_F^* , pE_F^* , E_{redox} , E_{photon} , E_g , E_V e LUMO são os níveis de energia do nível de Fermi, de quasi-Fermi dos portadores majoritários e minoritários, dos pares redox, do fóton, do *band gap*, da borda da banda de valência e dos orbitais moleculares desocupados de menor energia, respectivamente. $a_{\text{Fe}^{3+}}$, $a_{\text{Fe}^{2+}}$, h e ν são as atividades de Fe^{3+} e Fe^{2+} , a constante de Planck e a frequência do fóton. As esferas com sinais $-$ e $+$ representam elétrons e buracos.





Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Nesse modelo, foi escolhido exemplificar a (foto-)lixiviação da calcopirita pelo caminho redutivo utilizando as Equações 6, 7, 9 e 10 (Figura 40.B e C), mas outras reações também podem ocorrer, como mostra as Tabelas 2 e A.1. Não foi mostrado a ação oxidante do oxigênio, principalmente na oxidação dos intermediários formados, como mostra a Equação 8, mas é importante ressaltar que isso pode acontecer na presença de oxigênio.

Pelo modelo apresentado na Figura 40, é previsto que uma eficiente transferência eletrônica interfacial entre os pares $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a calcopirita é possível de ocorrer em três condições diferentes: sob irradiação luminosa na presença de microrganismos oxidantes de ferro em alto potencial de solução (A), no escuro em baixo potencial de solução e suficiente concentração de íons Fe^{2+} (B) e também sob irradiação luminosa sem a necessidade de uma elevada concentração de íons Fe^{2+} ou baixo potencial de solução (C).

Em relação a energia da irradiação luminosa, comprimentos de onda na região do visível são suficientes para excitação eletrônica da calcopirita, que pode ocorrer em três diferentes níveis (E_A , E_B , E_C , veja Figura 6) (CRUNDWELL, 2021; OGUCHI; SATO; TERANISHI, 1980; YEPSSEN; YÁÑEZ; MANSILLA, 2018). Esse modelo prevê uma eficiente foto-(bio)lixiviação da calcopirita pelos seguintes motivos:

- Na condição da Figura 40.A, há injeção de buracos na banda de valência pelos íons Fe^{3+} , que são constantemente produzidos pelos microrganismos, uma eficiente transferência de elétrons do semicondutor para o par redox é propiciada pela foto-excitação eletrônica. Os foto-buracos gerados são consumidos na superfície formando produtos oxidados.

- Na condição da Figura 40.B, forma-se uma camada de acumulação de portadores de carga majoritários na região de carga espacial, que causa reações mais rápidas. A camada de acumulação é causada pela injeção de elétrons nos orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMO), que compõe as bandas Fe-3d, S-3p vazias entre as bandas de condução e de valência da calcopirita. Os elétrons transferidos pelos pares redox reduzem a calcopirita, produzindo compostos reduzidos, como calcocita e bornita, que são rapidamente oxidados, regenerando íons Fe^{2+} .

- Na condição da Figura 40.C, ocorre a injeção de elétrons nos foto-buracos gerados na banda de valência. Por sua vez, os elétrons foto-excitados (sem a possibilidade de recombinação com o foto-buraco previamente preenchido com elétrons vindos do eletrólito) reduzem a calcopirita produzindo compostos reduzidos, como calcocita e bornita, que são rapidamente oxidados, regenerando íons Fe^{2+} .

Portanto, as condições mostradas neste modelo tanto explicam os resultados obtidos quanto sugerem novas ideias para futuros estudos com o intuito de investigar a foto-

(bio)lixiviação da calcopirita. Por exemplo, é importante estabelecer concentrações ideais de Fe^{3+} e Fe^{2+} no meio, pois isso afeta E_{redox} e, então, a espontaneidade das reações. É conveniente a manutenção de pH suficientemente ácidos para se evitar precipitações de ferro, que pode ser feito com o uso de microrganismos oxidantes de enxofre, além disso, tanto a intensidade de luz irradiada quanto seu comprimento de onda podem ser investigados, uma vez que a luz pode excitar elétrons da banda de valência para três diferentes níveis. O fornecimento de ar também pode ser considerado uma variável em futuros estudos, pois o oxigênio pode oxidar tanto íons Fe^{2+} quanto intermediários formados (como calcocita e bornita), afetando todo o processo.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após estudo da literatura científica (Seção 1), é possível constatar que a lenta dissolução da calcopirita foi exaustivamente relatada e discutida, contudo, sob a perspectiva de uma suposta passivação de sua superfície. Apesar de muitos trabalhos publicados, ainda não se há um consenso sobre qual espécie de fato passivaria a calcopirita, além disso, essa teoria não consegue explicar o porquê de se encontrarem (sobre o minério) os mesmos compostos defendidos como passivantes em condições em que não foi observada passivação, isto é, com alta taxa de extração de cobre. Uma dessas condições é o contato da calcopirita com uma solução eletrolítica com par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de baixo potencial de solução (“potencial de solução” é um termo costumeiramente utilizado na literatura hidrometalúrgica para se referir ao potencial eletroquímico dos elétrons das espécies iônicas em solução, que pode ser representado pelo potencial de Nernst dos pares redox da solução).

Assim, a partir de evidências empíricas, mostrando que a calcopirita pode ser eficientemente lixiviada em potenciais de soluções mais baixos, Hiroyoshi et al. (2000) propuseram um modelo de duas etapas, em que a calcopirita é reduzida a calcocita seguida de sua rápida oxidação tanto por íons Fe^{3+} quanto pelo oxigênio dissolvido. Com esse modelo, outros trabalhos também foram capazes de explicar a efetiva dissolução da calcopirita: se o potencial de solução é inferior a um potencial crítico ($E_s < E_5$), CuFeS_2 pode ser espontaneamente reduzida pela Equação 6 ou V (veja Tabela A.1), promovendo a eficiência de recuperação de cobre.

Pelo ponto de vista termodinâmico, o mecanismo da calcocita é um bom ponto de partida para explicar a (bio)lixiviação da calcopirita. Entretanto, como evidenciado pela literatura científica, outros intermediários além da calcocita podem participar no mecanismo do processo de (bio)lixiviação. Desse modo, nesta Tese foram avaliadas a influência de outras Equações (Tabela 2, detalhe: não foi o grupo de Hiroyoshi que propôs a Equação 6), e de outros possíveis mecanismos, como pela formação de bornita. O mecanismo da bornita (Equações 9, 10 e 11), tanto quanto é do meu conhecimento, foi inicialmente proposta neste presente trabalho, que mostrou fortes indícios de influenciar na taxa de extração de cobre, mas em menor grau que o mecanismo da calcocita.

Apesar de vários trabalhos, inclusive do nosso grupo de pesquisa (ARENA et al., 2016; BEVILAQUA et al., 2014; RISSONI TOLEDO et al., 2022; SANTOS et al., 2017), mostrarem eficiente dissolução da calcopirita em potenciais de solução mais baixos na presença de íons

ferrosos mesmo com a detecção das espécies ditas passivantes, muitos pesquisadores ainda insistem na passivação para justificar seus resultados. Insistente abordagem que têm sido duramente criticada nas publicações de Crundwell (CRUNDWELL, 2015, 2021; CRUNDWELL et al., 2015, 2021) e em um recente *review* por O'Connor e Eksteen (2020).

Então, a fim de explicar e estudar o fenômeno da dissolução da calcopirita, tanto Crundwell quanto ainda poucos outros grupos de pesquisa (Seção 1) têm utilizado a teoria da eletroquímica de semicondutores, pois a calcopirita é um semicondutor. Assim, como a teoria previa, esses trabalhos e essa Tese mostraram que a natureza semicondutora da calcopirita influencia drasticamente na sua (bio)lixiviação.

Por fim, esta Tese, além de revisar a literatura científica até agora, corroborar com a facilidade de (bio)lixiviação da calcopirita em potências de solução mais baixas na presença de íons ferrosos, propôs novos modelos para explicar os fenômenos envolvidos na interface entre a calcopirita e uma solução eletrolítica com par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, bem como em suas fases sólida e líquida, conciliando os mecanismos de formação de calcocita e bornita (com maiores cinéticas) com a eletroquímica de semicondutores (veja Figuras 11, 24, 40 e suas discussões). Além disso, também fundamentado na eletroquímica de semicondutores, foram propostos novos modelos para a foto-(bio)lixiviação da calcopirita para orientar futuros experimentos e contribuir com esse novo entendimento sobre a (bio)lixiviação do minério de calcopirita e com o nascimento de sua foto-biohidrometalurgia.

Além do Rissoni Toledo et al. (2022), pretende-se publicar mais três artigos científicos: sobre a biolixiviação do concentrado e do minério de baixo teor de calcopirita e dois *reviews* sobre a foto-(bio)lixiviação da calcopirita e sobre a biolixiviação de outros minérios de sulfetos sob a perspectiva da eletroquímica de semicondutores, sendo esses respectivamente escritos com colaboração com os grupos da Profa. Dra. Rachel Biancalana Costa (USP), do Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti (UNESP) e dos Professores Drs. Ata Akcil (Süleyman Demirel Üniversitesi, Turquia) e Sandeep Panda (Gujarat Biotechnology University, Índia) devido ao intercâmbio realizado na universidade Süleyman Demirel.

5 CONCLUSÕES

A calcopirita é um semicondutor, mas poucos trabalhos na área de (bio)lixiviação consideraram a abordagem da eletroquímica de semicondutores. As reações eletroquímicas em eletrodos semicondutores são fortemente influenciadas por processos na fase sólida, como a concentração de elétrons e buracos em sua superfície. Assim, o transporte dos portadores de carga através da região de carga espacial pode ser a etapa limitante da taxa em processos hidrometalúrgicos.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que o potencial de solução (E_s) influencia fortemente a (bio)lixiviação da calcopirita, uma vez que o valor de E_s (ou E_{redox}) modifica a distribuição dos portadores de carga na região de carga espacial, alterando também a distância de E_F dos orbitais LUMO e HOMO na sua superfície.

Considerando a natureza semicondutora do tipo-n da calcopirita, reações mais rápidas foram obtidas em maiores concentrações de íons Fe^{2+} , pois estes íons injetam elétrons nas bandas vazias Fe-3d,S-3p antiligantes situadas entre as bandas de valência e de condução. A injeção de elétrons aumenta a concentração de portadores de carga majoritários na região de carga espacial da calcopirita, causando sua redução em intermediários facilmente oxidáveis, que foram detectados pela difração de raio-X.

A promoção da dissolução da calcopirita com a injeção de elétrons por íons Fe^{2+} em E_s mais baixos foi evidenciada pela biolixiviação por consórcios microbianos sem preferência pela oxidação de íons Fe^{2+} e pela lixiviação com razão $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}} \approx 80$, na faixa de 200 a 398 mmol L^{-1} de Fe^{2+} . A porcentagem de extração de cobre aumentou à medida que a razão $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$ aumentou para valores próximos a 80, enquanto que após esse valor a eficiência de lixiviação da calcopirita declinou, devido ao aumento de E_s . Essas condições experimentais permitiram uma faixa ótima de potencial de solução (E_4 e $E_5 > E_s > E_6, E_7, E_8, E_9, E_{10}, E_{11}, E_{14}$ e E_{15}) para a redução da calcopirita seguida da oxidação dos intermediários formados, propiciando recuperações de cobre do concentrado próximas a 90%.

O modelo (metodologia RSM) foi capaz de representar satisfatoriamente os dados experimentais, obtendo um coeficiente de correlação (R^2) de 0,997, dentro da faixa dos parâmetros estudados.

A (bio)lixiviação do minério calcopirítico de baixo teor em reatores também demonstraram forte influência do potencial de solução, indicando a necessidade de um maior

controle dos valores de E_s , E_4 e E_5 a partir da manutenção das concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} a fim de se possibilitar: E_4 e $E_5 > E_s$.

A análise SEM-EDS mostrou superfícies heterogêneas dos resíduos lixiviados, com regiões de diferentes composições, conforme confirmado por difratometria de raios-X. A passivação não foi observada, pois as espécies consideradas passivantes foram encontradas em condições com altas porcentagens de extração de cobre, bem como em condições com alto potencial de solução e menor cinética de dissolução.

Portanto, a hidrometalurgia da calcopirita deve considerar condições que favoreçam o acúmulo de portadores de carga majoritários em sua superfície. Além disso, irradiações com energia suficiente para excitar elétrons da banda de valência para Fe-3d, S-3p ou para bandas de condução devem ser exploradas em processos foto-(bio)hidrometalúrgicos a fim de promover eficiência na recuperação do cobre.

REFERÊNCIAS

AGUIRRE, C. L.; TORO, N.; CARVAJAL, N.; WATLING, H.; AGUIRRE, C. Leaching of chalcopyrite (CuFeS_2) with an imidazolium-based ionic liquid in the presence of chloride. **Minerals Engineering**, vol. 99, p. 60–66, Dec. 2016. DOI 10.1016/j.mineng.2016.09.016. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.016>.

AHMADI, A.; SCHAFFIE, M.; MANAFI, Z.; RANJBAR, M. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor. **Hydrometallurgy**, vol. 104, no. 1, p. 99–105, Jul. 2010. DOI 10.1016/j.hydromet.2010.05.001. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.05.001>.

AKCIL, A.; CIFTCI, H.; DEVECI, H. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate. **Minerals Engineering**, vol. 20, no. 3, p. 310–318, Mar. 2007. DOI 10.1016/j.mineng.2006.10.016. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687506002883>.

ANTONIJEVIĆ, M.; BOGDANOVIĆ, G. Investigation of the leaching of chalcopyritic ore in acidic solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 73, no. 3–4, p. 245–256, Jun. 2004. DOI 10.1016/j.hydromet.2003.11.003. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X0300272X>.

ARCE, E. M.; GONZÁLEZ, I. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 67, no. 1–4, p. 17–28, Nov. 2002. DOI 10.1016/S0301-7516(02)00003-0. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751602000030>.

ARENA, F. A.; SUEGAMA, P. H.; BEVILAQUA, D.; DOS SANTOS, A. L. A.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Simulating the main stages of chalcopyrite leaching and bioleaching in ferrous ions solution: An electrochemical impedance study with a modified carbon paste electrode. **Minerals Engineering**, vol. 92, p. 229–241, Jun. 2016. DOI 10.1016/j.mineng.2016.03.025. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.03.025>.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7th ed. Porto Alegre: Bookman, 2018. Available at: <https://www.atenaeditora.com.br/post-ebook/3977>.

BARR, D. W.; JORDAN, M. A.; NORRIS, P. R.; PHILLIPS, C. V. An investigation into bacterial cell, ferrous iron, pH and Eh interactions during thermophilic leaching of copper concentrates. **Minerals Engineering**, vol. 5, no. 3–5, p. 557–567, Mar. 1992. DOI 10.1016/0892-6875(92)90234-Z. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/089268759290234Z>.

BEBIE, J.; SCHOONEN, M. A. A.; FUHRMANN, M.; STRONGIN, D. R. Surface Charge Development on Transition Metal Sulfides: An Electrokinetic Study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 62, no. 4, p. 633–642, Feb. 1998. DOI 10.1016/S0016-7037(98)00058-1. Available at:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703798000581>.

BEVILAQUA, D.; DIÉZ-PÉREZ, I.; FUGIVARA, C.; SANZ, F.; BENEDETTI, A.; GARCIA, O. Oxidative dissolution of chalcopirite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* analyzed by electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy. **Bioelectrochemistry**, vol. 64, no. 1, p. 79–84, Aug. 2004. DOI 10.1016/j.bioelechem.2004.01.006. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567539404001756>.

BEVILAQUA, D.; GARCIA, O.; TUOVINEN, O. H. Oxidative dissolution of bornite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Process Biochemistry**, vol. 45, no. 1, p. 101–106, Jan. 2010. DOI 10.1016/j.procbio.2009.08.013. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359511309002724>.

BEVILAQUA, D.; LEITE, A. L. L.; GARCIA, O.; TUOVINEN, O. Oxidation of chalcopirite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. **Process Biochemistry**, vol. 38, no. 4, p. 587–592, Dec. 2002. DOI 10.1016/S0032-9592(02)00169-3. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959202001693>.

BEVILAQUA, D.; LAHTI-TOMMILA, H.; GARCIA, O.; PUHAKKA, J. A.; TUOVINEN, O. H. Bacterial and chemical leaching of chalcopirite concentrates as affected by the redox potential and ferric/ferrous iron ratio at 22°C. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 132, p. 1–7, Nov. 2014. DOI 10.1016/j.minpro.2014.08.008. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2014.08.008>.

BEVILAQUA, D.; LAHTI, H.; SUEGAMA, P. H.; GARCIA, O.; BENEDETTI, A. V.; PUHAKKA, J. A.; TUOVINEN, O. H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopirite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. **Hydrometallurgy**, vol. 138, p. 1–13, Jun. 2013. DOI 10.1016/j.hydromet.2013.06.008. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X13001138>.

BIEGLER, T. Reduction kinetics of a chalcopirite electrode surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, vol. 85, no. 1, p. 101–106, Dec. 1977. DOI 10.1016/S0022-0728(77)80155-1. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072877801551>.

BIEGLER, T.; HORNE, M. D. The Electrochemistry of Surface Oxidation of Chalcopirite. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 132, no. 6, p. 1363–1369, 1 Jun. 1985. DOI 10.1149/1.2114117. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2114117>.

BIEGLER, T.; SWIFT, D. A. Anodic electrochemistry of chalcopirite. **Journal of Applied Electrochemistry**, vol. 9, no. 5, p. 545–554, Sep. 1979. DOI 10.1007/BF00610940. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF00610940>.

BOTT, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. **Current Separations**, vol. 17, no. 3, p. 87–91, 1998. Available at: <http://www.currentseparations.com/issues/17-3/index.html>.

BRIERLEY, C. L.; BRIERLEY, J. A. Progress in bioleaching: part B: applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, vol. 97, no. 17, p. 7543–7552, 23 Sep. 2013. DOI 10.1007/s00253-013-5095-3. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-013-5095-3>.

BROCK, T. D.; BROCK, K. M.; BELLY, R. T.; WEISS, R. L. *Sulfolobus*: A new genus of sulfur-oxidizing bacteria living at low pH and high temperature. **Archiv für Mikrobiologie**, vol. 84, no. 1, p. 54–68, 1972. DOI 10.1007/BF00408082. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF00408082>.

CÁRDENAS, J. P.; QUATRINI, R.; HOLMES, D. S. Genomic and metagenomic challenges and opportunities for bioleaching: a mini-review. **Research in Microbiology**, vol. 167, no. 7, p. 529–538, Sep. 2016. DOI 10.1016/j.resmic.2016.06.007. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0923250816300699>.

CARRILLO-PEDROZA, F. R.; SÁNCHEZ-CASTILLO, M. A.; SORIA-AGUILAR, M. J.; MARTÍNEZ-LUÉVANOS, A.; GUTIÉRREZ, E. C. Evaluation of Acid Leaching of Low Grade Chalcopyrite Using Ozone by Statistical Analysis. **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol. 49, no. 3, p. 219–226, 29 Jul. 2010. DOI 10.1179/cm.2010.49.3.219. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/cm.2010.49.3.219>.

CASTELLAN, G. W. Fundamentos de Físico-Química. **Fundamentos de Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1986. p. 253–259.

CASTRO, C.; DONATI, E. Effects of different energy sources on cell adhesion and bioleaching of a chalcopyrite concentrate by extremophilic archaeon *Acidianus copahuensis*. **Hydrometallurgy**, vol. 162, no. 1, p. 49–56, Jun. 2016. DOI 10.1016/j.hydromet.2016.02.014. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.014>.

CHEHREGHANI, S.; YARI, M.; ZEYNALI, A.; AKHGAR, B. N.; GHAREHGHESLAGH, H. H.; PISHRAVIAN, M. Optimization of Chalcopyrite Galvanic Leaching in the Presence of Pyrite and Silver as Catalysts by using Response Surface Methodology (RSM). **Rudarsko-geološko-naftni zbornik**, vol. 36, no. 1, p. 37–47, 2021. DOI 10.17794/rgn.2021.1.4. Available at: https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=364770&lang=en.

CLARK, D. A.; NORRIS, P. R. Oxidation of mineral sulphides by thermophilic microorganisms. **Minerals Engineering**, vol. 9, no. 11, p. 1119–1125, Nov. 1996. DOI 10.1016/0892-6875(96)00106-9. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0892687596001069>.

CONEJEROS, S.; ALEMANY, P.; LLUNELL, M.; MOREIRA, I. de P. R.; SÁNCHEZ, V.; LLANOS, J. Electronic Structure and Magnetic Properties of CuFeS₂. **Inorganic Chemistry**, vol. 54, no. 10, p. 4840–4849, 18 May 2015. DOI 10.1021/acs.inorgchem.5b00399. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.5b00399>.

CÓRDOBA, E. M.; MUÑOZ, J. A.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. **Hydrometallurgy**, vol. 93, no. 3–4, p. 88–96, Aug. 2008. DOI 10.1016/j.hydromet.2008.04.016. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X0800131X>.

CRUNDWELL, F. K. Effect of iron impurity in zinc sulfide concentrates on the rate of dissolution. **AIChE Journal**, vol. 34, no. 7, p. 1128–1134, Jul. 1988a. DOI 10.1002/aic.690340709. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690340709>.

CRUNDWELL, F. K. The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals. **Hydrometallurgy**, vol. 21, no. 2, p. 155–190, Dec. 1988b. DOI 10.1016/0304-386X(88)90003-5. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304386X88900035>.

CRUNDWELL, F. K. The semiconductor mechanism of dissolution and the pseudo-passivation of chalcopyrite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol. 54, no. 3, p. 279–288, 3 Jul. 2015. DOI 10.1179/1879139515Y.0000000007. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1879139515Y.0000000007>.

CRUNDWELL, F. K. The impact of light on understanding the mechanism of dissolution and leaching of sphalerite (ZnS), pyrite (FeS₂) and chalcopyrite (CuFeS₂). **Minerals Engineering**, vol. 161, no. November 2020, p. 106728, Jan. 2021. DOI 10.1016/j.mineng.2020.106728. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687520305483>.

CRUNDWELL, F. K.; BRYSON, L. J.; VAN ASWEGEN, A.; KNIGHTS, B. D. H. Effect of chopped light on the dissolution and leaching of chalcopyrite. **Minerals Engineering**, vol. 160, no. August 2016, p. 106703, Jan. 2021. DOI 10.1016/j.mineng.2020.106703. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687520305239>.

CRUNDWELL, F. K.; VAN ASWEGEN, A.; BRYSON, L. J.; BILEY, C.; CRAIG, D.; MARSICANO, V. D.; KEARTLAND, J. M. The effect of visible light on the dissolution of natural chalcopyrite (CuFeS₂) in sulphuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 158, p. 119–131, Dec. 2015. DOI 10.1016/j.hydromet.2015.10.014. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.014>.

DAVIS, J. R. **Copper and Copper Alloys**. Materials Park, OH 44073-0002: ASM International, 2001.

DE OLIVEIRA, C.; DUARTE, H. A. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed (0 0 1) surface of chalcopyrite: A DFT study. **Applied Surface Science**, vol. 257, no. 4, p. 1319–1324, Dec. 2010. DOI 10.1016/j.apsusc.2010.08.059. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433210011372>.

DEAN, F. **Chalcopyrite photoelectrochemistry**. 1991. 227 f. University of london, 1991. Available at: <https://spiral.imperial.ac.uk/bitstream/10044/1/11994/2/Dean-F-1991-PhD-Thesis.pdf>.

DONATI, E. R.; CASTRO, C.; URBIETA, M. S. Thermophilic microorganisms in biomining. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, vol. 32, no. 11, p. 179, 15 Nov. 2016. DOI 10.1007/s11274-016-2140-2. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11274-016-2140-2>.

DONNAY, G.; CORLISS, L. M.; DONNAY, J. D. H.; ELLIOTT, N.; HASTINGS, J. M. Symmetry of Magnetic Structures: Magnetic Structure of Chalcopyrite. **Physical Review**, vol. 112, no. 6, p. 1917–1923, 15 Dec. 1958. DOI 10.1103/PhysRev.112.1917. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.112.1917>.

DREISINGER, D. Case study flowsheets: copper–gold concentrate treatment. **Developments**

in **Mineral Processing**. [S. l.: s. n.], 2005. vol. 15, p. 825–848. DOI 10.1016/S0167-4528(05)15033-9. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167452805150339>.

DREISINGER, D.; ABED, N. A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis. **Hydrometallurgy**, vol. 66, no. 1–3, p. 37–57, Oct. 2002. DOI 10.1016/S0304-386X(02)00079-8. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X02000798>.

DSMZ GMBH. 88. *Sulfolobus* Medium. 2020. Available at: https://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium88.pdf. Accessed on: 20 Jul. 2022.

DUTRIZAC, J. E. Elemental Sulphur Formation During the Ferric Sulphate Leaching of Chalcopyrite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol. 28, no. 4, p. 337–344, 18 Oct. 1989. DOI 10.1179/cm.1989.28.4.337. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/cm.1989.28.4.337>.

DUTRIZAC, J. E. The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. **Metallurgical Transactions B**, vol. 9, no. 4, p. 431–439, Dec. 1978. DOI 10.1007/BF02654418. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF02654418>.

DUTRIZAC, J. E.; MACDONALD, R. J. C. The kinetics of dissolution of covellite in acidified ferric sulphate solutions. **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol. 13, no. 3, p. 423–433, 18 Jul. 1974. DOI 10.1179/cm.1974.13.3.423. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/cm.1974.13.3.423>.

ELSHERIEF, A. The influence of cathodic reduction, Fe^{2+} and Cu^{2+} ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution. **Minerals Engineering**, vol. 15, no. 4, p. 215–223, Apr. 2002. DOI 10.1016/S0892-6875(01)00208-4. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687501002084>.

PAWLEK, F. E. Research in Pressure Leaching. **Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy**, vol. 69, no. 12, p. 632–654, 1969. Available at: https://hdl.handle.net/10520/AJA0038223X_4107.

GAARDER, J. **O mundo de Sofia : romance da história da filosofia**. São Paulo: Companhia das Letras, 1995.

GAHAN, C. S.; SRICHANDAN, H.; KIM, D.-J.; AKCIL, A. Biohydrometallurgy and Biomineral Processing Technology : A Review on its Past , Present and Future. **Research Journal of Recent Sciences**, vol. 1, no. 10, p. 85–99, 2012. Available at: <http://www.isca.in/rjrs/archive/v1/i10/15.ISCA-RJRS-2012-329.php>.

GERICKE, M.; GOVENDER, Y.; PINCHES, A. Tank bioleaching of low-grade chalcopyrite concentrates using redox control. **Hydrometallurgy**, vol. 104, no. 3–4, p. 414–419, Oct. 2010. DOI 10.1016/j.hydromet.2010.02.024. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.024>.

GERISCHER, H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry.

Electrochimica Acta, vol. 35, no. 11–12, p. 1677–1699, Nov. 1990. DOI 10.1016/0013-4686(90)87067-C. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001346869087067C>.

GHAHREMANINEZHAD, A.; DIXON, D. G.; ASSELIN, E. Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS_2) dissolution in sulfuric acid solution. **Electrochimica Acta**, vol. 87, p. 97–112, Jan. 2013. DOI 10.1016/j.electacta.2012.07.119. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.119>.

GÓMEZ, C.; ROMÁN, E.; BLÁZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A. SEM and AES studies of chalcopyrite bioleaching in the presence of catalytic ions. **Minerals Engineering**, vol. 10, no. 8, p. 825–835, Aug. 1997. DOI 10.1016/S0892-6875(97)00060-5. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687597000605>.

GREENWOOD, N. N.; WHITFIELD, H. J. Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe_2S_3) and related iron sulphides. **J. Chem. Soc. A**, , p. 1697–1699, 1968. DOI 10.1039/J19680001697. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=J19680001697>.

GU, G.; HU, K.; ZHANG, X.; XIONG, X.; YANG, H. The stepwise dissolution of chalcopyrite bioleached by *Leptospirillum ferriphilum*. **Electrochimica Acta**, vol. 103, p. 50–57, Jul. 2013. DOI 10.1016/j.electacta.2013.04.051. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.051>.

HALFYARD, J. E.; HAWBOLDT, K. Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: A review. **Hydrometallurgy**, vol. 109, no. 1–2, p. 80–89, Sep. 2011. DOI 10.1016/j.hydromet.2011.05.012. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.012>.

HAMAJIMA, T.; KAMBARA, T.; GONDAIRA, K. I.; OGUCHI, T. Self-consistent electronic structures of magnetic semiconductors by a discrete variational Xa calculation. III. Chalcopyrite CuFeS_2 . **Physical Review B**, vol. 24, no. 6, p. 3349–3353, 15 Sep. 1981. DOI 10.1103/PhysRevB.24.3349. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.3349>.

HARICHANDAN, B.; MANDRE, N. R. Studies on the potential recovery of copper from low-grade mixed sulfide-oxide ore and optimization of the process parameters. **Separation Science and Technology**, vol. 00, no. 00, p. 1–14, 6 Jun. 2021. DOI 10.1080/01496395.2021.1933036. Available at: <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1933036>.

HAVLÍK, T.; KAMMEL, R. Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon tetrachloride addition. **Minerals Engineering**, vol. 8, no. 10, p. 1125–1134, Oct. 1995. DOI 10.1016/0892-6875(95)00077-4. Available at:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0892687595000774>.

HAVLIK, T.; SKROBIAN, M. Acid Leaching of Chalcopyrite in the Presence of Ozone. **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol. 29, no. 2, p. 133–139, 29 Apr. 1990. DOI 10.1179/cmqr.1990.29.2.133. Available at:
<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/cmqr.1990.29.2.133>.

HEDRICH, S.; JOULIAN, C.; GRAUPNER, T.; SCHIPPERS, A.; GUÉZENNEC, A.-G. Enhanced chalcopyrite dissolution in stirred tank reactors by temperature increase during

bioleaching. **Hydrometallurgy**, vol. 179, no. March, p. 125–131, Aug. 2018. DOI 10.1016/j.hydromet.2018.05.018. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.018>.

HIROYOSHI, N.; HIROTA, M.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopryrite leaching. **Hydrometallurgy**, vol. 47, no. 1, p. 37–45, Nov. 1997. DOI 10.1016/S0304-386X(97)00032-7. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X97000327>.

HIROYOSHI, N.; KITAGAWA, H.; TSUNEKAWA, M. Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopryrite leaching in sulfuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 91, no. 1–4, p. 144–149, Mar. 2008. DOI 10.1016/j.hydromet.2007.12.005. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X08000042>.

HIROYOSHI, N.; KUROIWA, S.; MIKI, H.; TSUNEKAWA, M.; HIRAJIMA, T. Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopryrite in sulfuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 74, no. 1–2, p. 103–116, Aug. 2004. DOI 10.1016/j.hydromet.2004.01.003. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X04000763>.

HIROYOSHI, N.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. A model for ferrous-promoted chalcopryrite leaching. **Hydrometallurgy**, vol. 57, no. 1, p. 31–38, Aug. 2000. DOI 10.1016/S0304-386X(00)00089-X. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X0000089X>.

HIROYOSHI, N.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. Enhancement of chalcopryrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 60, no. 3, p. 185–197, May 2001. DOI 10.1016/S0304-386X(00)00155-9. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X00001559>.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4th ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

HOLLIDAY, R. I.; RICHMOND, W. R. An electrochemical study of the oxidation of chalcopryrite in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, vol. 288, no. 1–2, p. 83–98, Aug. 1990. DOI 10.1016/0022-0728(90)80027-4. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022072890800274>.

JAEGERMANN, W.; TRIBUTSCH, H. Interfacial properties of semiconducting transition metal chalcogenides. **Progress in Surface Science**, vol. 29, no. 1–2, p. 1–167, 1988. DOI 10.1016/0079-6816(88)90015-9. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079681688900159>.

JOHNSON, D. B. Biomining—biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. **Current Opinion in Biotechnology**, vol. 30, p. 24–31, Dec. 2014. DOI 10.1016/j.copbio.2014.04.008. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2014.04.008>.

JORJANI, E.; GHAHREMAN, A. Challenges with elemental sulfur removal during the leaching of copper and zinc sulfides, and from the residues; a review. **Hydrometallurgy**, vol. 171, no. May, p. 333–343, Aug. 2017. DOI 10.1016/j.hydromet.2017.06.011. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.011>.

KAKSONEN, A. H.; MORRIS, C.; REA, S.; LI, J.; WYLIE, J.; USHER, K. M.; GINIGE, M. P.; CHENG, K. Y.; HILARIO, F.; DU PLESSIS, C. A. Biohydrometallurgical iron oxidation and precipitation: Part I — Effect of pH on process performance. **Hydrometallurgy**, vol. 147–148, p. 255–263, Aug. 2014. DOI 10.1016/j.hydromet.2014.04.016. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.016>.

KAKSONEN, A. H.; MORRIS, C.; WYLIE, J.; LI, J.; USHER, K.; HILARIO, F.; DU PLESSIS, C. A. Continuous flow 70 °C archaeal bioreactor for iron oxidation and jarosite precipitation. **Hydrometallurgy**, vol. 168, p. 40–48, Mar. 2017. DOI 10.1016/j.hydromet.2016.08.015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.015>.

KAMBARA, T. Optical Properties of a Magnetic Semiconductor: Chalcopyrite CuFeS. II. Calculated Electronic Structures of CuGaS₂:Fe and CuFeS₂. **Journal of the Physical Society of Japan**, vol. 36, no. 6, p. 1625–1635, Jun. 1974. DOI 10.1143/JPSJ.36.1625. Available at: <https://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.36.1625>.

KAMETANI, H.; AOKI, A. Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in a sulfuric acid solution. **Metallurgical Transactions B**, vol. 16, no. 4, p. 695–705, Dec. 1985. DOI 10.1007/BF02667506. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF02667506>.

KATAL, R.; AZIZI, A.; GHARABAGHI, M. Investigating the leaching behavior of copper from chalcopyrite concentrate in H₂SO₄/CuCl₂ media. **Iranian Journal of Materials Science and Engineering**, vol. 17, no. 2, p. 66–76, 2020. DOI 10.22068/ijmse.17.2.66. Available at: <http://ijmse.iust.ac.ir/article-1-1568-en.html>.

KELLY, J. J.; MEMMING, R. The Influence of Surface Recombination and Trapping on the Cathodic Photocurrent at p-Type III-V Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 129, no. 4, p. 730–738, 1 Apr. 1982. DOI 10.1149/1.2123961. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2123961>.

KHOSHKHOO, M.; DOPSON, M.; SHCHUKAREV, A.; SANDSTRÖM, Å. Chalcopyrite leaching and bioleaching: An X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) investigation on the nature of hindered dissolution. **Hydrometallurgy**, vol. 149, p. 220–227, Oct. 2014. DOI 10.1016/j.hydromet.2014.08.012. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.012>.

KISCH, H. Semiconductor Photocatalysis-Mechanistic and Synthetic Aspects. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 52, no. 3, p. 812–847, 14 Jan. 2013. DOI 10.1002/anie.201201200. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201201200>.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

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**, vol. 86, no. 1–4, p. 1–17, Mar. 2008. DOI 10.1016/j.minpro.2007.09.003.

Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751607002050>.

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**, vol. 62, no. 1–4, p. 65–94, May 2001. DOI 10.1016/S0301-7516(00)00045-4. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751600000454>.

KUMAR, S.; OJHA, K.; GANGULI, A. K. Interfacial Charge Transfer in Photoelectrochemical Processes. **Advanced Materials Interfaces**, vol. 4, no. 7, p. 1600981, Apr. 2017. DOI 10.1002/admi.201600981. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.201600981>.

LEVINE, I. N. Electrochemical Systems. **Physical Chemistry**. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 2009. p. 395–441.

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**, vol. 197–198, p. 1–32, Sep. 2013. DOI 10.1016/j.cis.2013.03.004. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868613000195>.

LI, Y.; QIAN, G.; BROWN, P. L.; GERSON, A. R. Chalcopyrite dissolution: Scanning photoelectron microscopy examination of the evolution of sulfur species with and without added iron or pyrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 212, p. 33–47, Sep. 2017. DOI 10.1016/j.gca.2017.05.016. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.016>.

LI, Y.; WEI, Z.; QIAN, G.; LI, J.; GERSON, A. Kinetics and Mechanisms of Chalcopyrite Dissolution at Controlled Redox Potential of 750 mV in Sulfuric Acid Solution. **Minerals**, vol. 6, no. 3, p. 83, 10 Aug. 2016. DOI 10.3390/min6030083. Available at: <http://www.mdpi.com/2075-163X/6/3/83>.

LI, Y.; LIU, Y.; CHEN, J.; ZHAO, C.; CUI, W. Comparison study of crystal and electronic structures for chalcopyrite (CuFeS₂) and pyrite (FeS₂). **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, vol. 57, no. 1, p. 100–111, 29 Oct. 2021. DOI 10.37190/ppmp/129572. Available at: <https://doi.org/10.37190/ppmp/129572>.

LIANG, C.-L.; XIA, J.-L.; YANG, Y.; NIE, Z.-Y.; ZHAO, X.-J.; ZHENG, L.; MA, C.-Y.; ZHAO, Y.-D. Characterization of the thermo-reduction process of chalcopyrite at 65°C by cyclic voltammetry and XANES spectroscopy. **Hydrometallurgy**, vol. 107, no. 1–2, p. 13–21, Apr. 2011. DOI 10.1016/j.hydromet.2011.01.011. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.011>.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 89th ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2009.

LIU, H.-C.; XIA, J.; NIE, Z. Relatedness of Cu and Fe speciation to chalcopyrite bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, vol. 156, p. 40–46, Jul. 2015. DOI 10.1016/j.hydromet.2015.05.013. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.013>.

LIU, H.-C.; XIA, J.; NIE, Z.; LIU, L.; WANG, L.; MA, C.; ZHENG, L.; ZHAO, Y.; WEN, W. Comparative study of S, Fe and Cu speciation transformation during chalcopyrite bioleaching by mixed mesophiles and mixed thermophiles. **Minerals Engineering**, vol. 106, p. 22–32, May 2017. DOI 10.1016/j.mineng.2017.01.013. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.01.013>.

LIU, H.-C.; XIA, J.; NIE, Z.; MA, C.; ZHENG, L.; HONG, C.; ZHAO, Y.; WEN, W. Bioleaching of chalcopyrite by *Acidianus manzaensis* under different constant pH. **Minerals Engineering**, vol. 98, p. 80–89, Nov. 2016. DOI 10.1016/j.mineng.2016.07.019. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.07.019>.

LIU, Q.; CHEN, M.; ZHENG, K.; YANG, Y.; FENG, X.; LI, H. In Situ Electrochemical Investigation of Pyrite Assisted Leaching of Chalcopyrite. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 165, no. 13, p. H813–H819, 21 Sep. 2018. DOI 10.1149/2.0461813jes. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0461813jes>.

LIU, R.; CHEN, J.; ZHOU, W.; CHENG, H.; ZHOU, H. Insight to the early-stage adsorption mechanism of moderately thermophilic consortia and intensified bioleaching of chalcopyrite. **Biochemical Engineering Journal**, vol. 144, no. September 2018, p. 40–47, Apr. 2019. DOI 10.1016/j.bej.2019.01.009. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.01.009>.

LOTTER, N. O.; BRADSHAW, D. J.; BARNES, A. R. Classification of the Major Copper Sulphides into semiconductor types, and associated flotation characteristics. **Minerals Engineering**, vol. 96–97, p. 177–184, Oct. 2016. DOI 10.1016/j.mineng.2016.05.016. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.05.016>.

MA, Y.; LIU, H.; XIA, J.; NIE, Z.; ZHU, H.; ZHAO, Y.; MA, C.; ZHENG, L.; HONG, C.; WEN, W. Relatedness between catalytic effect of activated carbon and passivation phenomenon during chalcopyrite bioleaching by mixed thermophilic Archaea culture at 65°C. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, vol. 27, no. 6, p. 1374–1384, Jun. 2017. DOI 10.1016/S1003-6326(17)60158-4. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60158-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60158-4).

MAJUSTE, D.; CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASARE, K.; DANTAS, M. S. S.; MAGALHÃES-PANIAGO, R. Electrochemical dissolution of chalcopyrite: Detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. **Hydrometallurgy**, vol. 111–112, no. 1, p. 114–123, Jan. 2012. DOI 10.1016/j.hydromet.2011.11.003. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.11.003>.

MASAKI, Y.; HIRAJIMA, T.; SASAKI, K.; MIKI, H.; OKIBE, N. Microbiological Redox Potential Control to Improve the Efficiency of Chalcopyrite Bioleaching. **Geomicrobiology Journal**, vol. 35, no. 8, p. 648–656, 14 Sep. 2018. DOI 10.1080/01490451.2018.1443170. Available at: <https://doi.org/10.1080/01490451.2018.1443170>.

MCMILLAN, R. S.; MACKINNON, D. J.; DUTRIZAC, J. E. Anodic dissolution of n-type and p-type chalcopyrite. **Journal of Applied Electrochemistry**, vol. 12, no. 6, p. 743–757, Nov. 1982. DOI 10.1007/BF00617495. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF00617495>.

MEMMING, R. **Semiconductor Electrochemistry**. 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. vol. 27, . DOI 10.1002/9783527688685. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527688685>.

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**, vol. 225, no. 1–4, p. 395–409, Mar. 2004. DOI 10.1016/j.apsusc.2003.10.030. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433203012145>.

MME. **Relatório Técnico 63. Perfil do Cobre**. [S. l.: s. n.], 2010. Available at: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/relatorios-de-apoio-ao-pnm-2030-projeto-estal-1/a-transformacao-mineral-no-brasil/documentos/relatorio-ndeg63_-perfil-do-cobre.doc/view.

MOJTAHEDI, B.; RASOULI, S.; YOOZBASHIZADEH, H. Pressure Leaching of Chalcopyrite Concentrate with Oxygen and Kinetic Study on the Process in Sulfuric Acid Solution. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, vol. 73, no. 4, p. 975–987, 6 Apr. 2020. DOI 10.1007/s12666-020-01882-3. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12666-020-01882-3>.

MOKMELI, M. Pre feasibility study in hydrometallurgical treatment of low-grade chalcopyrite ores from Sarcheshmeh copper mine. **Hydrometallurgy**, vol. 191, no. May 2019, p. 105215, Jan. 2020. DOI 10.1016/j.hydromet.2019.105215. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105215>.

MORTIMER, E. F. Pressupostos Epistemológicos para uma Metodologia de Ensino de Química: Mudança Conceitual e Perfil Epistemológico. **Química Nova**, vol. 15, no. 3, p. 242–249, 1992. Available at: [http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=1593&nomeArquivo=Vol15No3_242_v15_n3_\(14\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=1593&nomeArquivo=Vol15No3_242_v15_n3_(14).pdf).

MUNOZ, P. B.; MILLER, J. D.; WADSWORTH, M. E. Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. **Metallurgical Transactions B**, vol. 10, no. 2, p. 149–158, Jun. 1979. DOI 10.1007/BF02652458. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF02652458>.

MUSSEL, W. N.; MURAD, E.; FABRIS, J. D.; MOREIRA, W. S.; BARBOSA, J. B. S.; MURTA, C. C.; ABRAHÃO, W. P.; DE MELLO, J. W. V.; GARG, V. K. Characterization of a chalcopyrite from Brazil by Mössbauer spectroscopy and other physicochemical techniques. **Physics and Chemistry of Minerals**, vol. 34, no. 6, p. 383–387, 12 Aug. 2007. DOI 10.1007/s00269-007-0156-8. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00269-007-0156-8>.

MUTCH, L. A.; WATLING, H. R.; WATKIN, E. L. J. Microbial population dynamics of inoculated low-grade chalcopyrite bioleaching columns. **Hydrometallurgy**, vol. 104, no. 3–4, p. 391–398, Oct. 2010. DOI 10.1016/j.hydromet.2010.02.022. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.022>.

MYERS, R. J. The new low value for the second dissociation constant for H₂S: Its history, its

best value, and its impact on the teaching of sulfide equilibria. **Journal of Chemical Education**, vol. 63, no. 8, p. 687, 1 Aug. 1986. DOI 10.1021/ed063p687. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed063p687>.

NAKAI, I.; SUGITANI, Y.; NAGASHIMA, K.; NIWA, Y. X-ray photoelectron spectroscopic study of copper minerals. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, vol. 40, no. 5, p. 789–791, Jan. 1978. DOI 10.1016/0022-1902(78)80152-3. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022190278801523>.

NAKAZAWA, H.; FUJISAWA, H.; SATO, H. Effect of activated carbon on the bioleaching of chalcopyrite concentrate. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 55, no. 2, p. 87–94, Dec. 1998. DOI 10.1016/S0301-7516(98)00026-X. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030175169800026X>.

NAVARRO, G. R. B.; ZANARDO, A.; MONTIBELLER, C. C. Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: Sulfetos. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert.” 2017. Available at: <https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/02/Museu-HE-CALCOPIRITA.pdf>.

NAZARI, B.; JORJANI, E.; HANI, H.; MANAFI, Z.; RIAHI, A. Formation of jarosite and its effect on important ions for *Acidithiobacillus ferrooxidans* bacteria. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, vol. 24, no. 4, p. 1152–1160, Apr. 2014. DOI 10.1016/S1003-6326(14)63174-5. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63174-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63174-5).

NAZARI, G.; ASSELIN, E. Morphology of chalcopyrite leaching in acidic ferric sulfate media. **Hydrometallurgy**, vol. 96, no. 3, p. 183–188, Apr. 2009. DOI 10.1016/j.hydromet.2008.09.004. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.09.004>.

NICOL, M. J. Photocurrents at chalcopyrite and pyrite electrodes under leaching conditions. **Hydrometallurgy**, vol. 163, p. 104–107, Aug. 2016. DOI 10.1016/j.hydromet.2016.03.018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.03.018>.

NICOL, M. J. The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Overall features and comparison with sulfate solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 169, p. 321–329, May 2017. DOI 10.1016/j.hydromet.2017.02.009. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X16309410>.

NORRIS, P. R.; OWEN, J. P. Mineral sulphide oxidation by enrichment cultures of novel thermoacidophilic bacteria. **FEMS Microbiology Reviews**, vol. 11, no. 1–3, p. 51–56, Jul. 1993. DOI 10.1111/j.1574-6976.1993.tb00266.x. Available at: <https://academic.oup.com/femsre/article-lookup/doi/10.1111/j.1574-6976.1993.tb00266.x>.

O’CONNOR, G. M.; EKSTEEN, J. J. A critical review of the passivation and semiconductor mechanisms of chalcopyrite leaching. **Minerals Engineering**, vol. 154, no. April, p. 106401, Aug. 2020. DOI 10.1016/j.mineng.2020.106401. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106401>.

O’CONNOR, G. M.; LEPKOVA, K.; EKSTEEN, J. J.; ORABY, E. A. Electrochemical

behaviour and surface analysis of chalcopyrite in alkaline glycine solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 182, no. May, p. 32–43, Dec. 2018. DOI 10.1016/j.hydromet.2018.10.009. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.009>.

OGUCHI, T.; SATO, K.; TERANISHI, T. Optical Reflectivity Spectrum of a CuFeS₂ Single Crystal. **Journal of the Physical Society of Japan**, vol. 48, no. 1, p. 123–128, Jan. 1980. DOI 10.1143/JPSJ.48.123. Available at: <https://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.48.123>.

OLVERA, O. G.; REBOLLEDO, M.; ASSELIN, E. Atmospheric ferric sulfate leaching of chalcopyrite: Thermodynamics, kinetics and electrochemistry. **Hydrometallurgy**, vol. 165, p. 148–158, Oct. 2016. DOI 10.1016/j.hydromet.2015.09.017. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.017>.

OSSEO-ASARE, K. Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution processes. **Hydrometallurgy**, vol. 29, no. 1–3, p. 61–90, Jun. 1992. DOI 10.1016/0304-386X(92)90006-L. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304386X9290006L>.

PANDA, S.; AKCIL, A.; PRADHAN, N.; DEVECI, H. Current scenario of chalcopyrite bioleaching: A review on the recent advances to its heap-leach technology. **Bioresource Technology**, vol. 196, p. 694–706, Nov. 2015. DOI 10.1016/j.biortech.2015.08.064. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415011700>.

PEARCE, C. I. Electrical and Magnetic Properties of Sulfides. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, vol. 61, no. 1, p. 127–180, 1 Jan. 2006. DOI 10.2138/rmg.2006.61.3. Available at: <https://pubs.geoscienceworld.org/rimg/article/61/1/127-180/235147>.

PETERSEN, J.; DIXON, D. G. Competitive bioleaching of pyrite and chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, vol. 83, no. 1–4, p. 40–49, Sep. 2006. DOI 10.1016/j.hydromet.2006.03.036. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X06000703>.

PETIAU, J.; SAINCTAVIT, P.; CALAS, G. K X-ray absorption spectra and electronic structure of chalcopyrite CuFeS₂. **Materials Science and Engineering: B**, vol. 1, no. 3–4, p. 237–249, Dec. 1988. DOI 10.1016/0921-5107(88)90004-9. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0921510788900049>.

PLUMB, J. J.; HADDAD, C. M.; GIBSON, J. A. E.; FRANZMANN, P. D. *Acidianus sulfidivorans* sp. nov., an extremely acidophilic, thermophilic archaeon isolated from a solfatara on Lihir Island, Papua New Guinea, and emendation of the genus description. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, vol. 57, no. 7, p. 1418–1423, 1 Jul. 2007. DOI 10.1099/ijs.0.64846-0. Available at: <https://www.microbiologyresearch.org/content/journal/ijs/10.1099/ijs.0.64846-0>.

PRABURAMAN, L.; PARK, J.-H.; GOVARTHANAN, M.; SELVANKUMAR, T.; OH, S.-G.; JANG, J.-S.; CHO, M.; KAMALA-KANNAN, S.; OH, B.-T. Impact of an organic formulation (panchakavya) on the bioleaching of copper and lead in contaminated mine soil. **Chemosphere**, vol. 138, p. 127–132, Nov. 2015. DOI 10.1016/j.chemosphere.2015.05.059. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.059>.

PRADHAN, N.; NATHSARMA, K. C.; SRINIVASA RAO, K.; SUKLA, L. B.; MISHRA, B. K. Heap bioleaching of chalcopyrite: A review. **Minerals Engineering**, vol. 21, no. 5, p. 355–365, Apr. 2008. DOI 10.1016/j.mineng.2007.10.018. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687507003160>.

PRICE, D. C.; CHILTON, J. P. The electroleaching of bornite and chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, vol. 5, no. 4, p. 381–394, Jun. 1980. DOI 10.1016/0304-386X(80)90027-4. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304386X80900274>.

PRIDMORE, D. F.; SHUEY, R. T. The electrical resistivity of galena, pyrite, and chalcopyrite. **American Mineralogist**, vol. 61, p. 248–259, 1976. Available at: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article/61/3-4/248/104549/The-electrical-resistivity-of-galena-pyrite-and>.

RAWLINGS, D. E. Heavy metal mining using microbes. **Annual review of microbiology**, vol. 56, no. 1, p. 65–91, Oct. 2002. DOI 10.1146/annurev.micro.56.012302.161052. Available at: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.micro.56.012302.161052>.

RISSONI TOLEDO, A. G.; TAYAR, S. P.; ARENA, F. A.; BENEDETTI, A. V.; BEVILAQUA, D. New insights into oxidative-reductive leaching of chalcopyrite concentrate using a central composite factorial design. **Minerals Engineering**, vol. 180, no. February, p. 107467, Apr. 2022. DOI 10.1016/j.mineng.2022.107467. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107467>.

RODRÍGUEZ, Y.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A. Study of Bacterial Attachment During the Bioleaching of Pyrite, Chalcopyrite, and Sphalerite. **Geomicrobiology Journal**, vol. 20, no. 2, p. 131–141, Mar. 2003. DOI 10.1080/01490450303880. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01490450303880>.

ROPP, R. **Luminescence and the Solid State**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. vol. 21, . Available at: <https://www.elsevier.com/books/luminescence-and-the-solid-state/ropp/978-0-444-51661-9>.

SAFAR, C.; CASTRO, C.; DONATI, E. Importance of Initial Interfacial Steps during Chalcopyrite Bioleaching by a Thermoacidophilic Archaeon. **Microorganisms**, vol. 8, no. 7, p. 1009, 6 Jul. 2020. DOI 10.3390/microorganisms8071009. Available at: <https://www.mdpi.com/2076-2607/8/7/1009>.

SALEHI, S.; NOAPARAST, M.; SHAFAEI, S. Z. Response surface methodology (RSM) for optimization of chalcopyrite concentrate leaching with silver-coated pyrite. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, vol. 52, no. 2, p. 1023–1035, 2016. DOI <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp160239>. Available at: <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp160239>.

SANDSTRÖM, Å.; SHCHUKAREV, A.; PAUL, J. XPS characterisation of chalcopyrite chemically and bio-leached at high and low redox potential. **Minerals Engineering**, vol. 18, no. 5, p. 505–515, Apr. 2005. DOI 10.1016/j.mineng.2004.08.004. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687504001785>.

SANTOS, A. L. A.; ARENA, F. A.; BENEDETTI, A. V.; BEVILAQUA, D. Effect of redox

potential on chalcopyrite dissolution imposed by addition of ferrous ions. **Eclética Química Journal**, vol. 42, no. 1, p. 40, 30 Dec. 2017. DOI 10.26850/1678-4618eqj.v42.1.2017.p40-50. Available at: <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v42.1.2017.p40-50>.

SCHIPPER, B. W.; LIN, H.-C.; MELONI, M. A.; WANSLEEBEN, K.; HEIJUNGS, R.; VAN DER VOET, E. Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 132, no. October 2017, p. 28–36, May 2018. DOI 10.1016/j.resconrec.2018.01.004. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.01.004>.

SCHIPPERS, A. Microorganisms Involved in Bioleaching and Nucleic Acid-Based Molecular Methods for Their Identification and Quantification. In: DONATI, Edgardo R.; SAND, W. (eds.). **Microbial Processing of Metal Sulfides**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. p. 3–33. DOI 10.1007/1-4020-5589-7. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/1-4020-5589-7>.

SCHIPPERS, A.; HEDRICH, S.; VASTERS, J.; DROBE, M.; SAND, W.; WILLSCHER, S. Biomining: Metal Recovery from Ores with Microorganisms. In: A., S.; F., G.; W., S. (eds.). **Geobiotechnology I. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 1–47. DOI 10.1007/10_2013_216. Available at: https://link.springer.com/chapter/10.1007/10_2013_216.

SCHIPPERS, A.; SAND, W. Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. **Applied and Environmental Microbiology**, vol. 65, no. 1, p. 319–321, Jan. 1999. DOI 10.1128/AEM.65.1.319-321.1999. Available at: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/AEM.65.1.319-321.1999>.

SHIERS, D. W.; COLLINSON, D. M.; WATLING, H. R. Life in heaps: a review of microbial responses to variable acidity in sulfide mineral bioleaching heaps for metal extraction. **Research in Microbiology**, vol. 167, no. 7, p. 576–586, Sep. 2016. DOI 10.1016/j.resmic.2016.05.007. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resmic.2016.05.007>.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8th ed. São Paulo: Thomsom Learning, 2006.

SOHN, H.-J.; WADSWORTH, M. E. Reduction of Chalcopyrite with SO₂ in the Presence of Cupric Ions. **JOM**, vol. 32, no. 11, p. 18–22, 19 Nov. 1980. DOI 10.1007/BF03354577. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF03354577>.

SÖNMEZ, İ.; ŞAHBUDAK, K.; KARTAL, L.; ALKAN, B. Optimization of sulfuric acid leaching of roasted chalcopyrite concentrate with Box–Wilson experimental design. **SN Applied Sciences**, vol. 2, no. 9, p. 1557, 26 Sep. 2020. DOI 10.1007/s42452-020-03341-6. Available at: <https://link.springer.com/10.1007/s42452-020-03341-6>.

SRICHANDAN, H.; MOHAPATRA, R. K.; SINGH, P. K.; MISHRA, S.; PARHI, P. K.; NAIK, K. Column bioleaching applications, process development, mechanism, parametric effect and modelling: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 90, p. 1–16, Oct. 2020. DOI 10.1016/j.jiec.2020.07.012. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.012>.

TAPERA, T.; NIKOLOSKE, A. N. The effect of silver on the acidic ferric sulfate leaching of primary copper sulfides under recycle solution conditions observed in heap leaching. Part 4: Semiconductor behaviour. **Hydrometallurgy**, vol. 186, no. January, p. 50–57, Jun. 2019. DOI 10.1016/j.hydromet.2019.03.016. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.016>.

TERANISHI, T.; SATO, K. Optical, electrical and magnetic properties of chalcopyrite, CuFeS₂. **Le Journal de Physique Colloques**, London, vol. 36, no. C3, p. C3-149-C3-153, Sep. 1975. DOI 10.1051/jphyscol:1975327. Available at: <http://www.edpsciences.org/10.1051/jphyscol:1975327>.

THIEL, R.; SMITH, M. E. State of the practice review of heap leach pad design issues. **Geotextiles and Geomembranes**, vol. 22, no. 6, p. 555–568, Dec. 2004. DOI 10.1016/j.geotexmem.2004.05.002. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266114404000366>.

THIRD, K.; CORD-RUWISCH, R.; WATLING, H. R. Control of the redox potential by oxygen limitation improves bacterial leaching of chalcopyrite. **Biotechnology and Bioengineering**, vol. 78, no. 4, p. 433–441, 20 May 2002. DOI 10.1002/bit.10184. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11948450>.

THIRD, K.; CORD-RUWISCH, R.; WATLING, H. The role of iron-oxidizing bacteria in stimulation or inhibition of chalcopyrite bioleaching. **Hydrometallurgy**, vol. 57, no. 3, p. 225–233, Oct. 2000. DOI 10.1016/S0304-386X(00)00115-8. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X00001158>.

THOMEIO, Y. M. **Otimização da lixiviação de minério calcopirítico concentrado em condição mesofílica**. 2021. 45 f. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2021. Available at: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/213997>.

TIAN, Z.; LI, H.; WEI, Q.; QIN, W.; YANG, C. Effects of redox potential on chalcopyrite leaching: An overview. **Minerals Engineering**, vol. 172, no. August, p. 107135, Oct. 2021. DOI 10.1016/j.mineng.2021.107135. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107135>.

TOSSELL, J. A.; URCH, D. S.; VAUGHAN, D. J.; WIECH, G. The electronic structure of CuFeS₂, chalcopyrite, from x-ray emission and x-ray photoelectron spectroscopy and X α calculations. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 77, no. 1, p. 77–82, Jul. 1982. DOI 10.1063/1.443603. Available at: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.443603>.

TRASATTI, S. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). **Pure and Applied Chemistry**, vol. 58, no. 7, p. 955–966, 1 Jan. 1986. DOI 10.1351/pac198658070955. Available at: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac198658070955/html>.

TRIBUTSCH, H. Direct versus indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, vol. 59, no. 2–3, p. 177–185, Feb. 2001. DOI 10.1016/S0304-386X(00)00181-X. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X0000181X>.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. **Archiv**

für **Mikrobiologie**, vol. 88, no. 4, p. 285–298, 1973. DOI 10.1007/BF00409941. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF00409941>.

TURAN, M. D.; ALTUNDOĞAN, H. S. Leaching of copper from chalcopyrite concentrate by using ammonium persulphate in an autoclave: Determination of most suitable impeller type by using response surface methodology. **Journal of Central South University**, vol. 20, no. 3, p. 622–628, 10 Mar. 2013. DOI 10.1007/s11771-013-1527-6. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11771-013-1527-6>.

TURAN, M. D.; ARSLANOĞLU, H.; ALTUNDOĞAN, H. S. Optimization of the leaching conditions of chalcopyrite concentrate using ammonium persulfate in an autoclave system. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 50, p. 49–55, May 2015. DOI 10.1016/j.jtice.2014.12.009. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107014004064>.

TURNER, D. R. On the Mechanism of Chemically Etching Germanium and Silicon. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 107, no. 10, p. 810, 1960. DOI 10.1149/1.2427519. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2427519>.

UOSAKI, K.; KITA, H. Theoretical Aspects of Semiconductor Electrochemistry. In: CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O.; WHITE, R. E. (eds.). **Modern Aspects of Electrochemistry**. Modern Aspects of Electrochemistry. 1st ed. Boston, MA: Springer US, 1986. vol. 18, p. 1–60. DOI 10.1007/978-1-4613-1791-3. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4613-1791-3>.

VAUGHAN, D. J.; TOSSELL, J. A. Electronic structures of sulfide minerals - Theory and experiment. **Physics and Chemistry of Minerals**, vol. 9, no. 6, p. 253–262, Aug. 1983. DOI 10.1007/BF00309575. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF00309575>.

VELÁSQUEZ-YÉVENES, L.; NICOL, M.; MIKI, H. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 103, no. 1–4, p. 108–113, Jun. 2010. DOI 10.1016/j.hydromet.2010.03.001. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.001>.

VERA, M.; SCHIPPERS, A.; SAND, W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A. **Applied Microbiology and Biotechnology**, vol. 97, no. 17, p. 7529–7541, 30 Sep. 2013. DOI 10.1007/s00253-013-4954-2. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-013-4954-2>.

VILCÁEZ, J.; SUTO, K.; INOUE, C. Bioleaching of chalcopyrite with thermophiles: Temperature–pH–ORP dependence. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 88, no. 1–2, p. 37–44, Aug. 2008. DOI 10.1016/j.minpro.2008.06.002. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751608000975>.

VIRAMONTES-GAMBOA, G.; PEÑA-GOMAR, M. M.; DIXON, D. G. Electrochemical hysteresis and bistability in chalcopyrite passivation. **Hydrometallurgy**, vol. 105, no. 1–2, p. 140–147, Dec. 2010. DOI 10.1016/j.hydromet.2010.08.012. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.08.012>.

WANG, J.; LIAO, R.; TAO, L.; ZHAO, H.; ZHAI, R.; QIN, W.; QIU, G. A comprehensive

utilization of silver-bearing solid wastes in chalcopyrite bioleaching. **Hydrometallurgy**, vol. 169, p. 152–157, May 2017. DOI 10.1016/j.hydromet.2017.01.006. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.006>.

WANG, J.; TAO, L.; ZHAO, H.; HU, M.; ZHENG, X.; PENG, H.; GAN, X.; XIAO, W.; CAO, P.; QIN, W.; QIU, G.; WANG, D. Cooperative effect of chalcopyrite and bornite interactions during bioleaching by mixed moderately thermophilic culture. **Minerals Engineering**, vol. 95, p. 116–123, Sep. 2016. DOI 10.1016/j.mineng.2016.06.006. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.006>.

WARREN, G. W.; WADSWORTH, M. E.; EL-RAGHY, S. M. Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions. **Metallurgical Transactions B**, vol. 13, no. 4, p. 571–579, Dec. 1982. DOI 10.1007/BF02650014. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/BF02650014>.

WATLING, H. R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options. **Hydrometallurgy**, vol. 140, p. 163–180, Nov. 2013. DOI 10.1016/j.hydromet.2013.09.013. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.013>.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. **Hydrometallurgy**, vol. 84, no. 1–2, p. 81–108, Oct. 2006. DOI 10.1016/j.hydromet.2006.05.001. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X06001125>.

XIAO, Y.; LIU, X.; DONG, W.; LIANG, Y.; NIU, J.; GU, Y.; MA, L.; HAO, X.; ZHANG, X.; XU, Z.; YIN, H. Effects of pyrite and sphalerite on population compositions, dynamics and copper extraction efficiency in chalcopyrite bioleaching process. **Archives of Microbiology**, vol. 199, no. 5, p. 757–766, 4 Jul. 2017. DOI 10.1007/s00203-017-1342-9. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00203-017-1342-9>.

XU, Y.; SCHOONEN, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. **American Mineralogist**, vol. 85, no. 3–4, p. 543–556, Mar. 2000. DOI 10.2138/am-2000-0416. Available at: <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>.

YANG, B.; GAN, M.; LUO, W.; ZHOU, S.; LEI, P.; ZENG, J.; SUN, W.; ZHU, J.; HU, Y. Synergistic catalytic effects of visible light and graphene on bioleaching of chalcopyrite. **RSC Adv.**, vol. 7, no. 79, p. 49838–49848, 2017. DOI 10.1039/C7RA10015A. Available at: <https://doi.org/10.1039/C7RA10015A>.

YANG, B.; LIN, M.; FANG, J.; ZHANG, R.; LUO, W.; WANG, X.; LIAO, R.; WU, B.; WANG, J.; GAN, M.; LIU, B.; ZHANG, Y.; LIU, X.; QIN, W.; QIU, G. Combined effects of jarosite and visible light on chalcopyrite dissolution mediated by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Science of The Total Environment**, vol. 698, p. 134175, Jan. 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.134175. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134175>.

YANG, C.; QIN, W.; ZHAO, H.; WANG, J.; WANG, X. Mixed Potential Plays a Key Role in Leaching of Chalcopyrite: Experimental and Theoretical Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 57, no. 5, p. 1733–1744, 7 Feb. 2018. DOI

10.1021/acs.iecr.7b02051. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.7b02051>.

YANG, Y.; LIU, W.; CHEN, M. XANES and XRD study of the effect of ferrous and ferric ions on chalcopryrite bioleaching at 30 °C and 48 °C. **Minerals Engineering**, vol. 70, p. 99–108, Jan. 2015. DOI 10.1016/j.mineng.2014.08.021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.021>.

YANG, Y.; DIAO, M.; LIU, K.; QIAN, L.; NGUYEN, A. V.; QIU, G. Column bioleaching of low-grade copper ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in pure and mixed cultures with a heterotrophic acidophile *Acidiphilium* sp. **Hydrometallurgy**, vol. 131–132, p. 93–98, Jan. 2013. DOI 10.1016/j.hydromet.2012.09.003. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.09.003>.

YEPSEN, O.; YÁÑEZ, J.; MANSILLA, H. D. Photocorrosion of copper sulfides: Toward a solar mining industry. **Solar Energy**, vol. 171, no. February, p. 106–111, Sep. 2018. DOI 10.1016/j.solener.2018.06.049. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.06.049>.

ZHANG, Y.; ZHAO, H.; QIAN, L.; SUN, M.; LV, X.; ZHANG, L.; PETERSEN, J.; QIU, G. A brief overview on the dissolution mechanisms of sulfide minerals in acidic sulfate environments at low temperatures: Emphasis on electrochemical cyclic voltammetry analysis. **Minerals Engineering**, vol. 158, no. 932, p. 106586, Nov. 2020. DOI 10.1016/j.mineng.2020.106586. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106586>.

ZHAO, C.; YANG, B.; LIAO, R.; HONG, M.; YU, S.; LIU, S.; WANG, J.; QIU, G. Combined effect and mechanism of visible light and Ag⁺ on chalcopryrite bioleaching. **Minerals Engineering**, vol. 175, no. October 2021, p. 107283, Jan. 2022. DOI 10.1016/j.mineng.2021.107283. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107283>.

ZHAO, H.; HUANG, X.; WANG, J.; LI, Y.; LIAO, R.; WANG, X.; QIU, X.; XIONG, Y.; QIN, W.; QIU, G. Comparison of bioleaching and dissolution process of p-type and n-type chalcopryrite. **Minerals Engineering**, vol. 109, no. March, p. 153–161, Aug. 2017. DOI 10.1016/j.mineng.2017.03.013. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.03.013>.

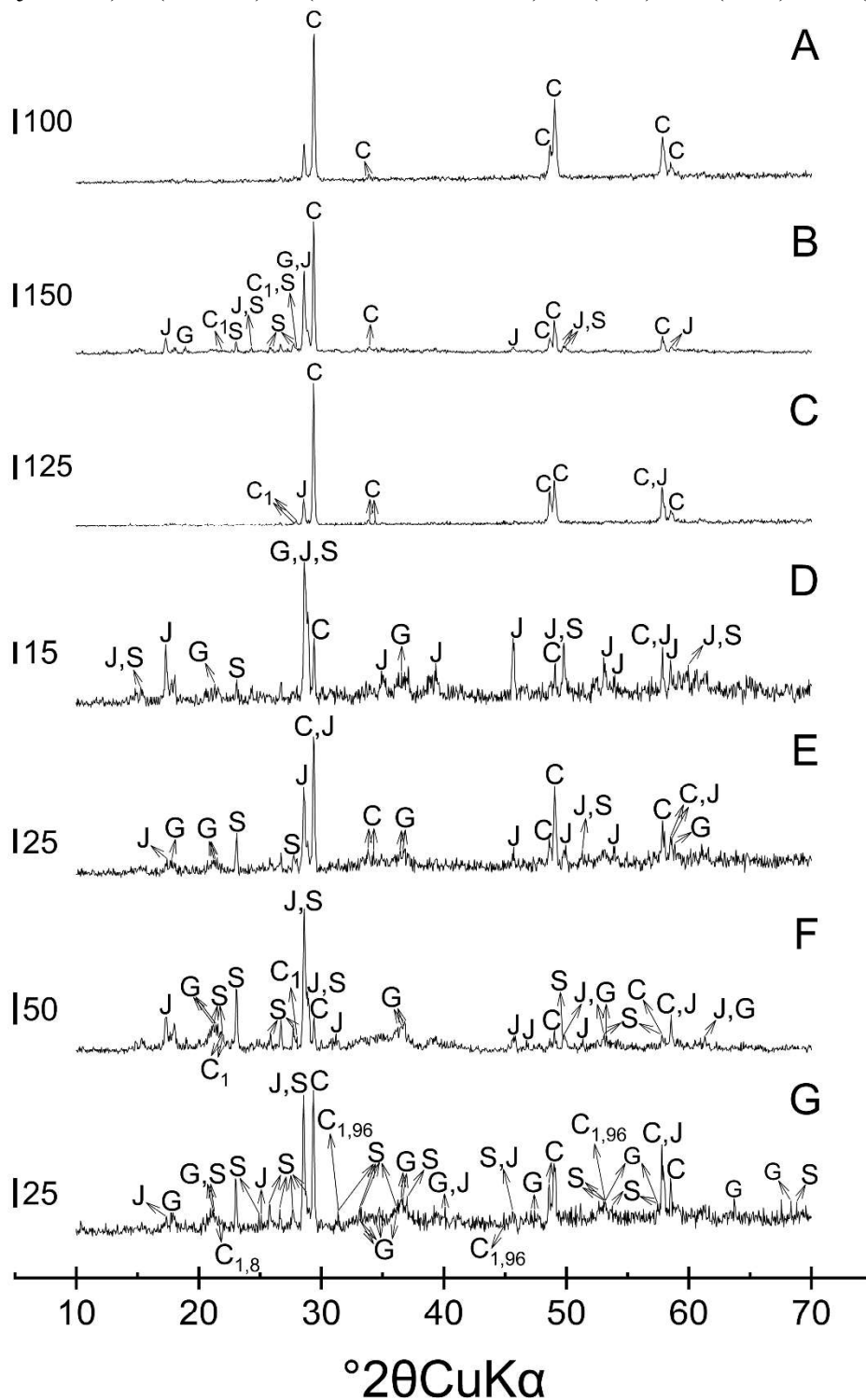
ZHAO, H.; WANG, J.; YANG, C.; HU, M.; GAN, X.; TAO, L.; QIN, W.; QIU, G. Effect of redox potential on bioleaching of chalcopryrite by moderately thermophilic bacteria: An emphasis on solution compositions. **Hydrometallurgy**, vol. 151, p. 141–150, Jan. 2015. DOI 10.1016/j.hydromet.2014.11.009. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.009>.

ZHAO, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; QIAN, L.; SUN, M.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, J.; KIM, H.; QIU, G. The dissolution and passivation mechanism of chalcopryrite in bioleaching: An overview. **Minerals Engineering**, vol. 136, no. 932, p. 140–154, Jun. 2019. DOI 10.1016/j.mineng.2019.03.014. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.014>.

ZHOU, S.; GAN, M.; ZHU, J.; LI, Q.; JIE, S.; YANG, B.; LIU, X. Catalytic effect of light illumination on bioleaching of chalcopryrite. **Bioresource technology**, vol. 182, p. 345–352, Apr. 2015. DOI 10.1016/j.biortech.2015.02.010. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.010>.

APÊNDICE

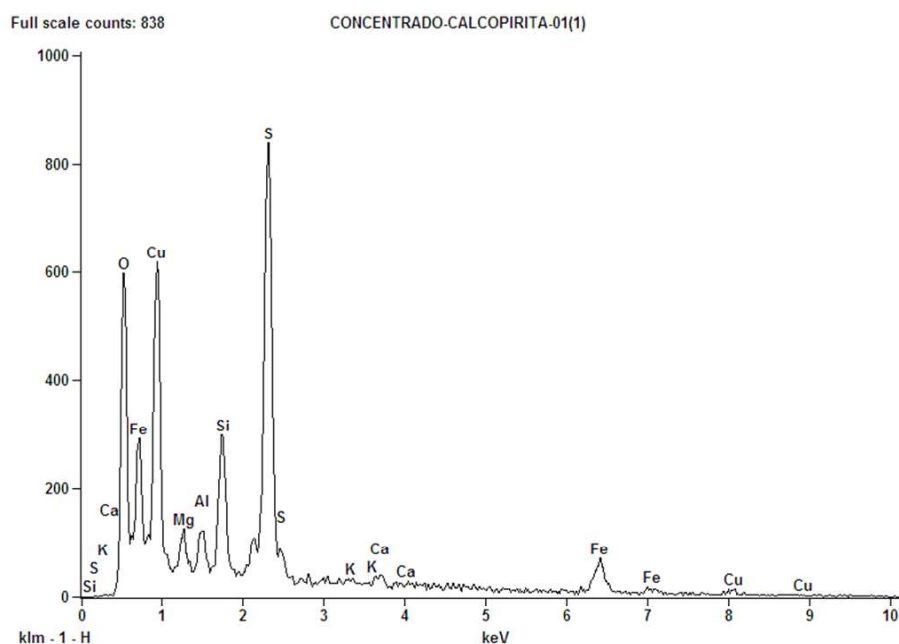
Figura A.1 - Difratomogramas de raios-X de resíduos de calcopirita após 28 dias de lixiviação, para diferentes razões $[\text{Fe}^{2+}]_i:\rho_{\text{polpa}}$: 2 mmol L⁻¹:5% (A), 60 mmol L⁻¹:2% (B), 60 mmol L⁻¹:8% (C), 200 mmol L⁻¹:0,76% (D), 200 mmol L⁻¹:5% (E), 340 mmol L⁻¹:2% (F), 340 mmol L⁻¹:8% (G). Símbolos: C (CuFeS₂), J (jarosites), S (S, S₆, S₈), G (FeOOH, Fe₂O₃H₂O), C₁ (CuS), C_{1.8} (C_{1.8}S), C_{1.96} (C_{1.96}S).



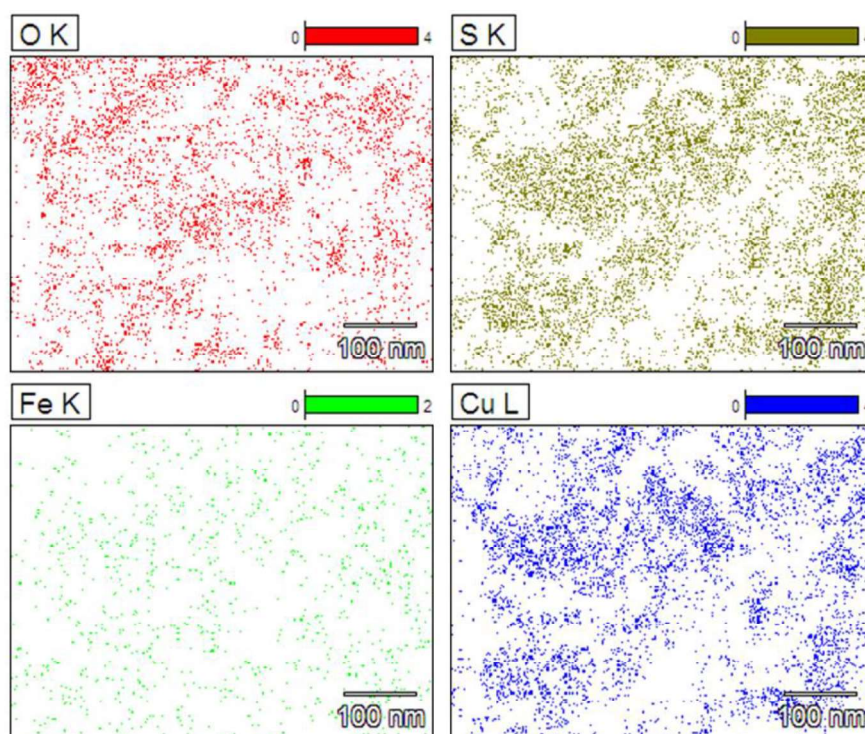
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Figura A.2 - (a) Espectro EDS obtido para o concentrado de calcopirita antes da lixiviação (ampliação de 2000x, região A); (b) Mapas dos elementos O, S, Fe e Cu (ampliação de 2000x, região A). (c) Espectro EDS obtido para o concentrado de calcopirita antes da lixiviação (ampliação de 20.000x, região B); (d) Mapas dos elementos O, S, Fe e Cu (ampliação de 20.000x, região B). Os mapas de Cu e S foram bastante coincidentes, sugerindo a presença de calcopirita. O mapa de O sugeriu a presença de óxidos ou hidróxidos de Fe principalmente. O Fe parece estar mais uniformemente distribuído por toda a superfície. Este foi o padrão para análises de superfície realizadas em outras regiões da mesma amostra.

(a)



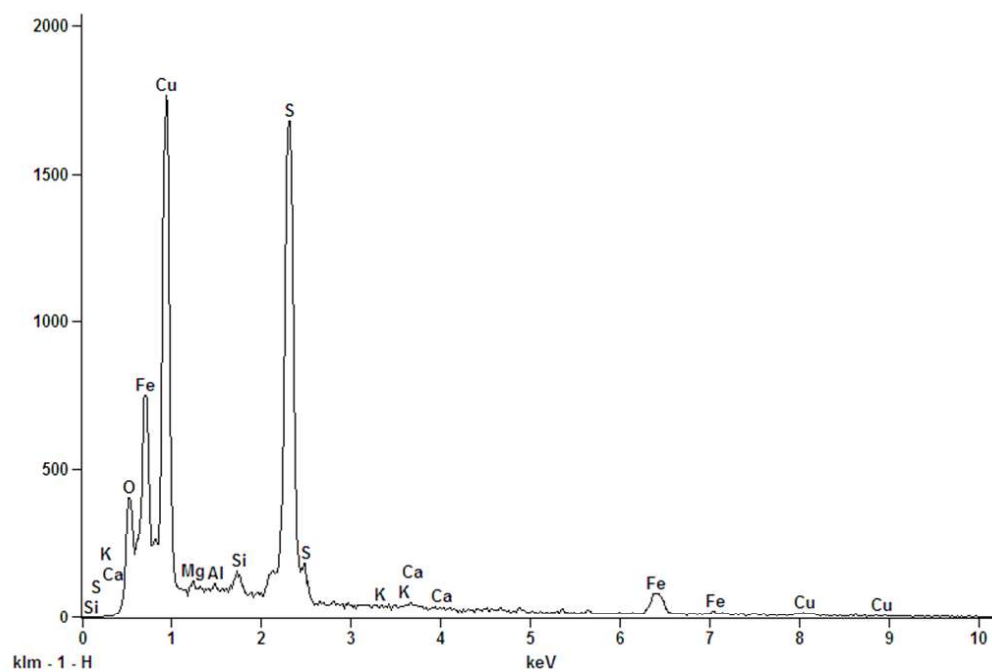
(b)



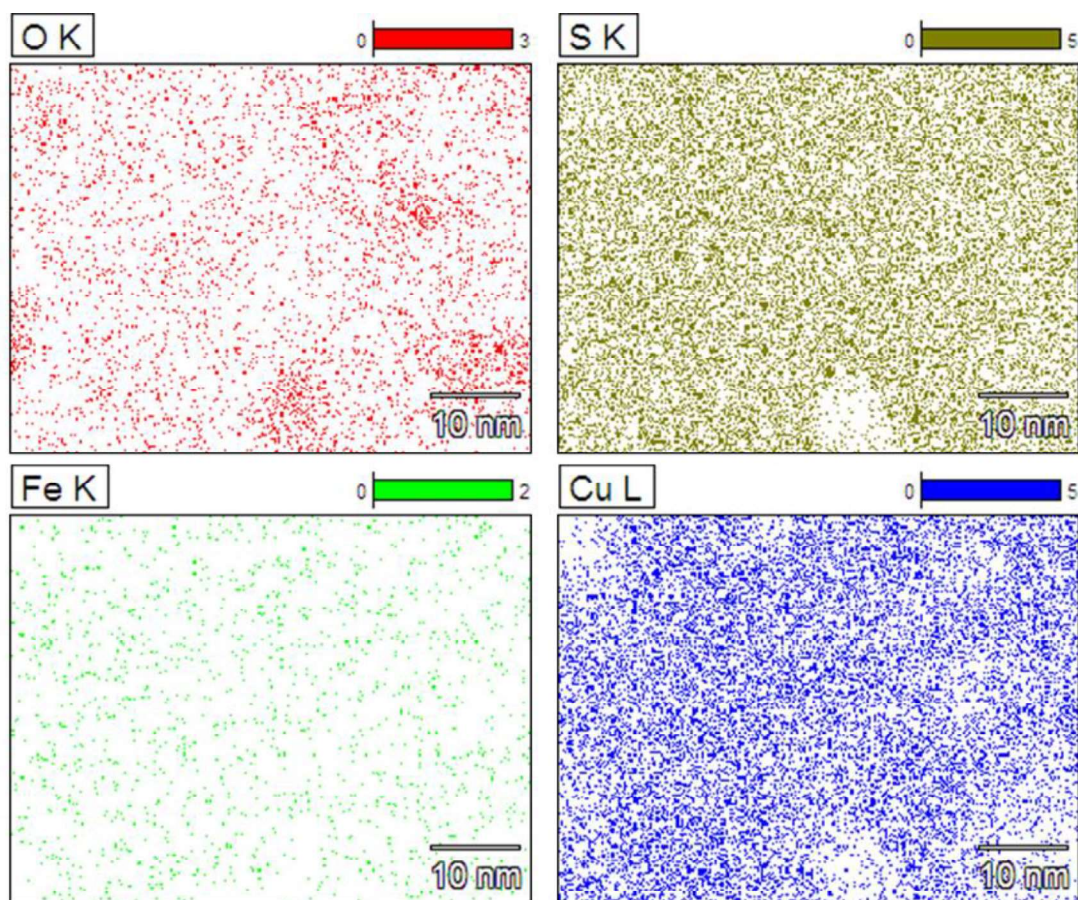
(c)

Full scale counts: 1764

CONCENTRADO-CALCOPIRITA-03(1)



(d)



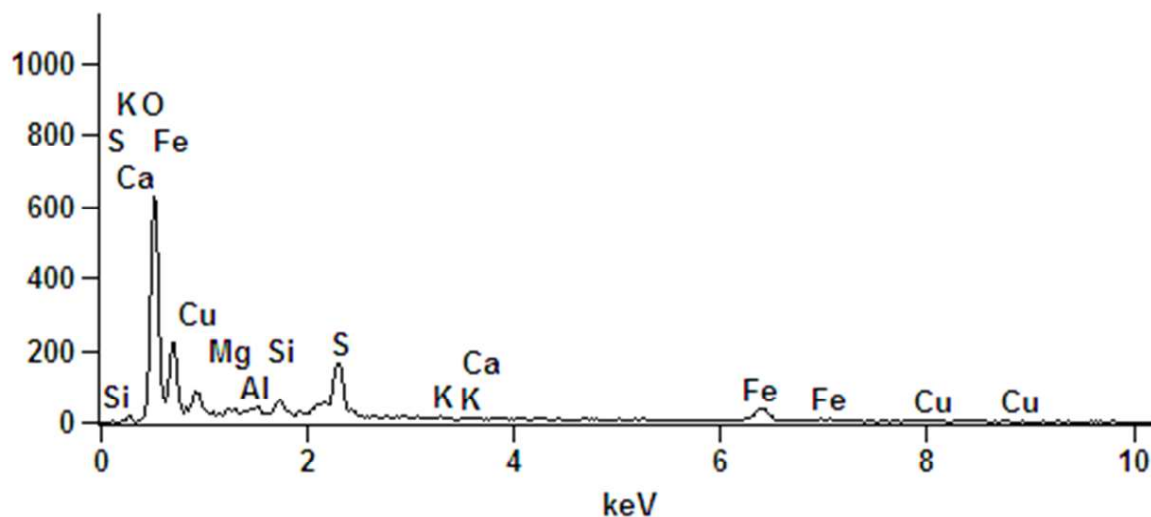
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Figura A.3 - (a) Espectro EDS obtido para resíduo de calcopirita após 28 dias de lixiviação, para a condição 340:8 (ampliação de 2000x, região A); (b) Espectro de EDS obtido para resíduo de calcopirita após 28 dias de lixiviação, para a condição 340:8 (ampliação de 20.000x, região B); (c) Espectro de EDS obtido para resíduo de calcopirita após 28 dias de lixiviação, para a condição 340:8 (ampliação de 20000x, região C).

(a)

Full scale counts: 627

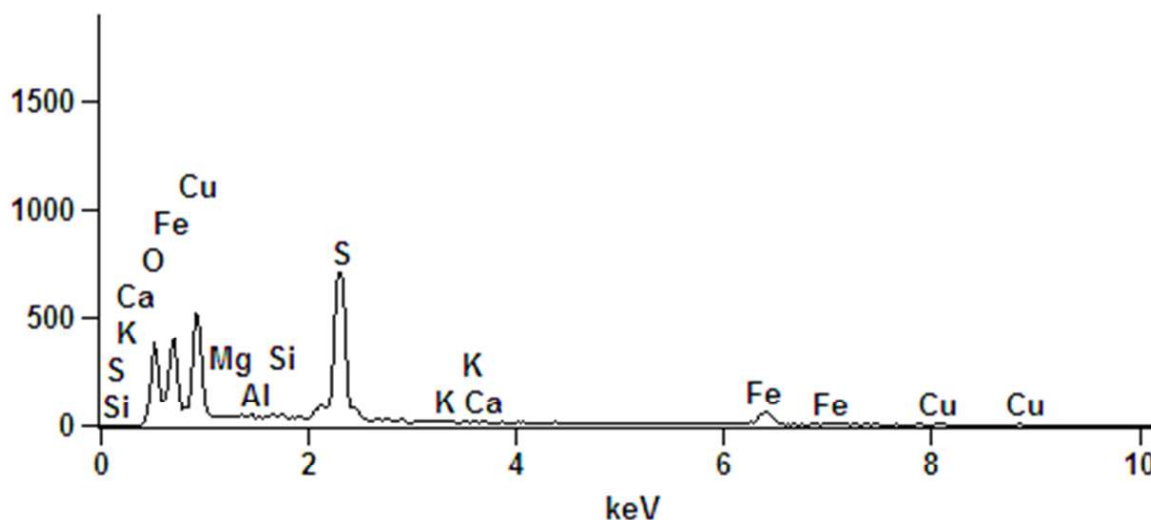
6-13-19-01(1)_pt1



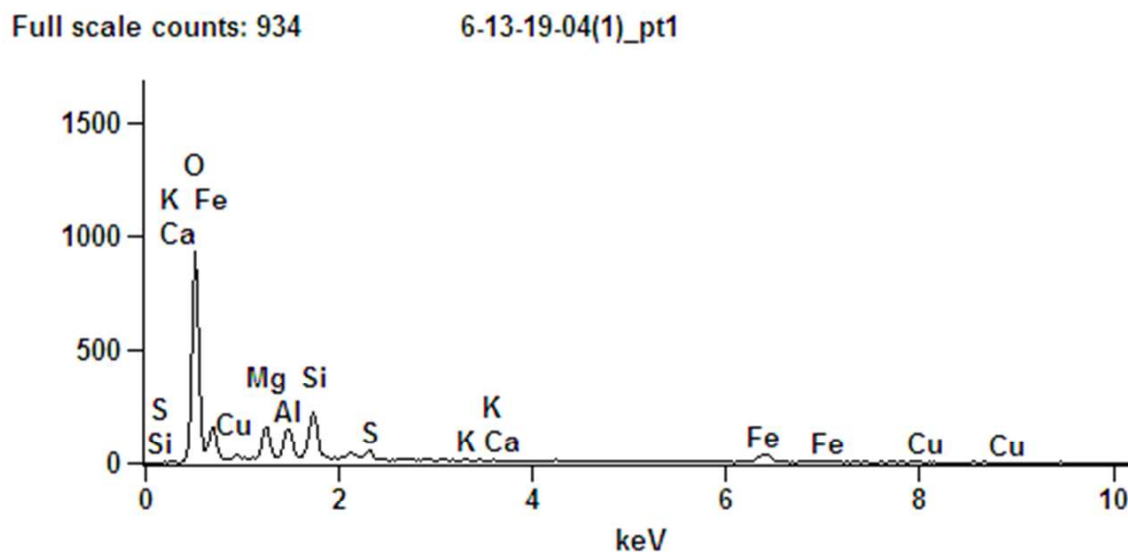
(b)

Full scale counts: 710

6-13-19-03(1)_pt1



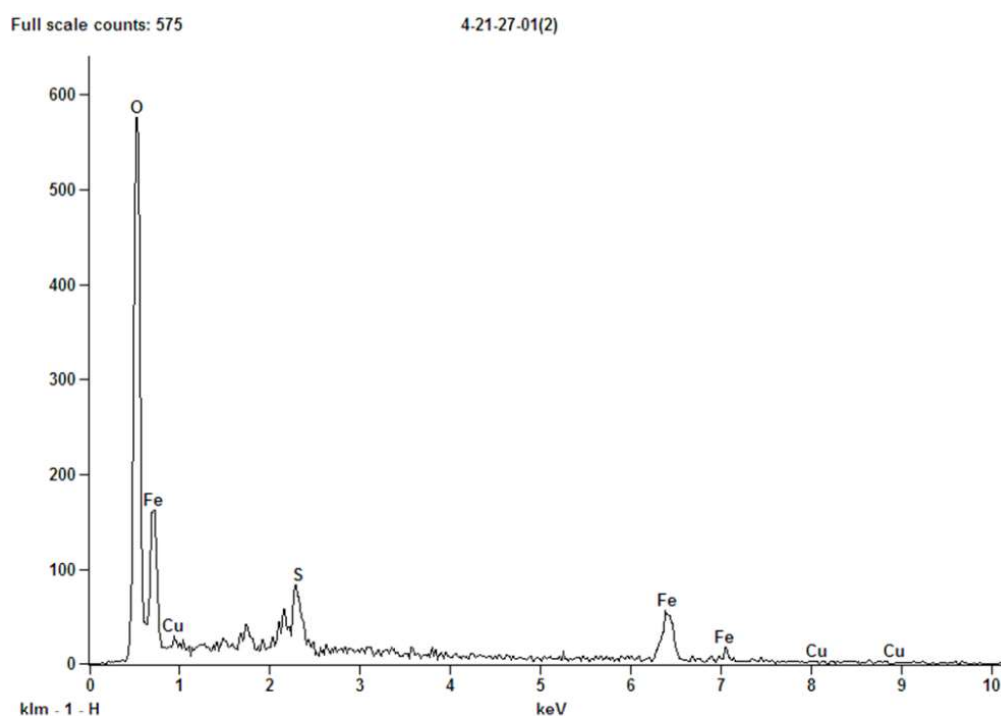
(c)



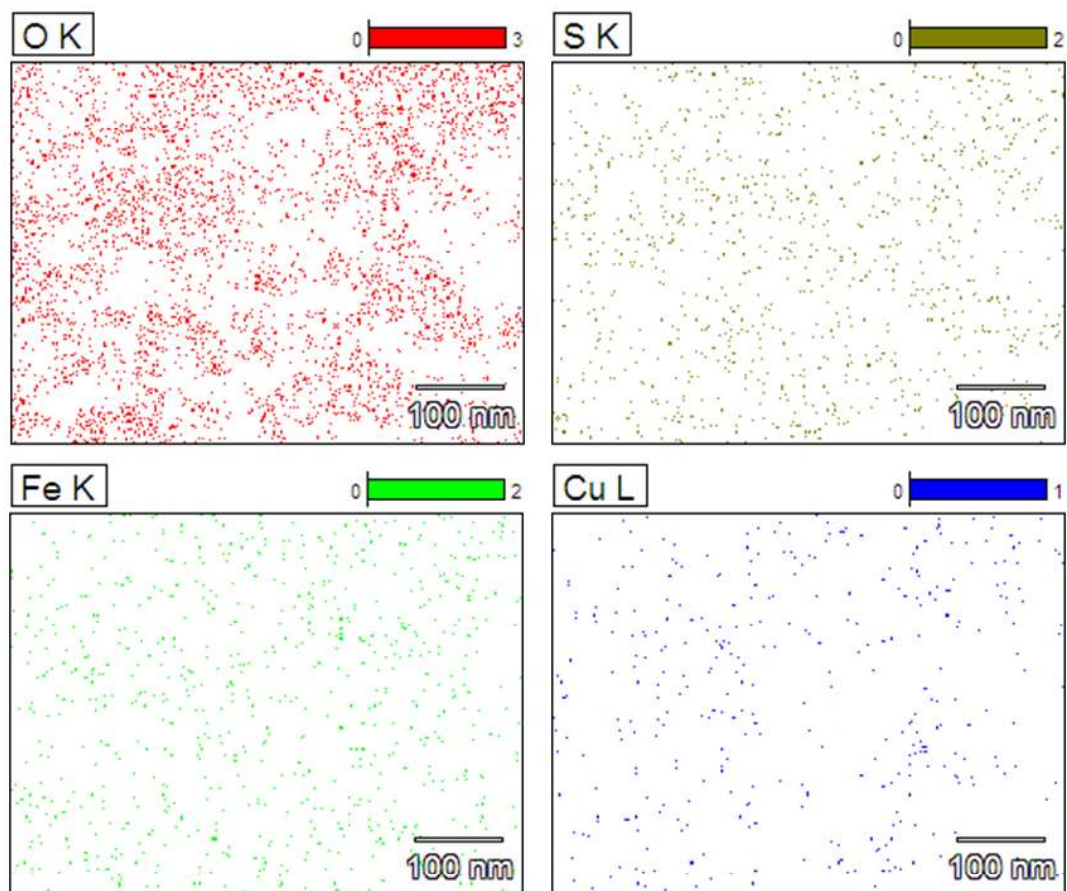
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Figura A.4 - (a) Espectro de EDS obtido para resíduo de calcopirita após 28 dias de lixiviação, para a condição 398:5 (ampliação de 2000x); (b) Mapas dos elementos O, S, Fe e Cu para a mesma região. Ao final da lixiviação (28 dias, 91% de cobre recuperado), houve uma diminuição significativa dos sinais de cobre no mapa do elemento, enquanto o mapa de Fe apresentou sinais mais intensos que o controle (concentrado de calcopirita). O mapa de O mostrou sinais intensos em toda a superfície. Essa distribuição de elementos indicada pela microanálise sugeriu a formação de espécies oxigenadas, provavelmente óxidos ou hidróxidos de Fe e jarositas, conforme confirmado pelos difratogramas de raios-X. Os mapas obtidos em outras regiões foram semelhantes aos da Figura A.3b.

(a)



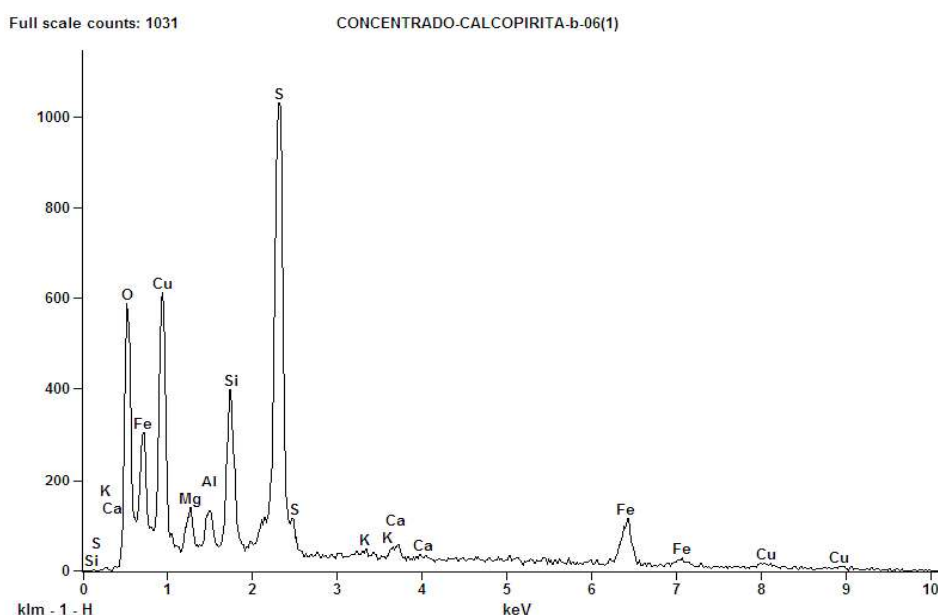
(b)



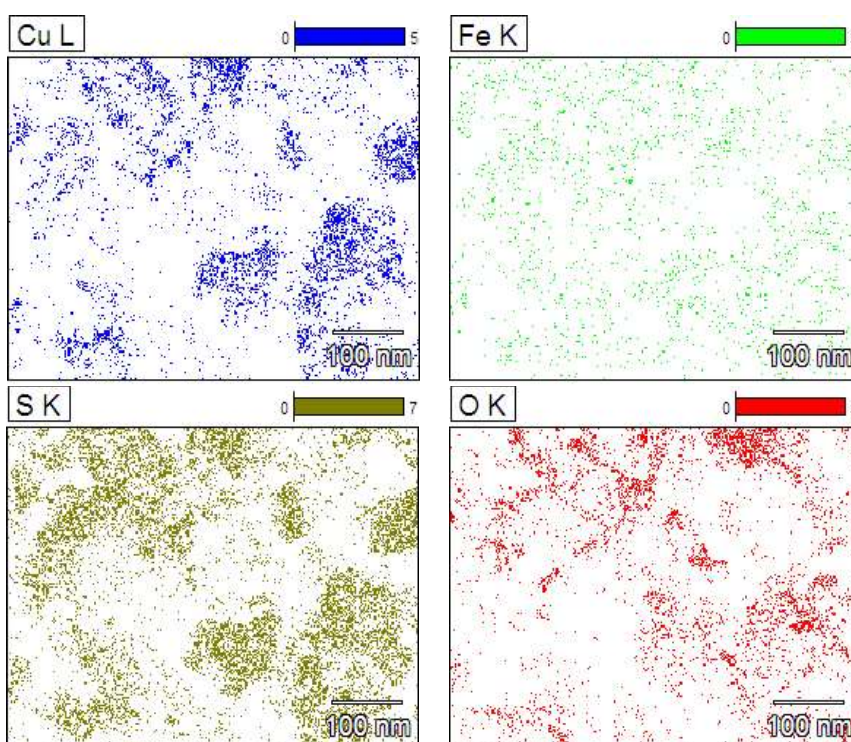
Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

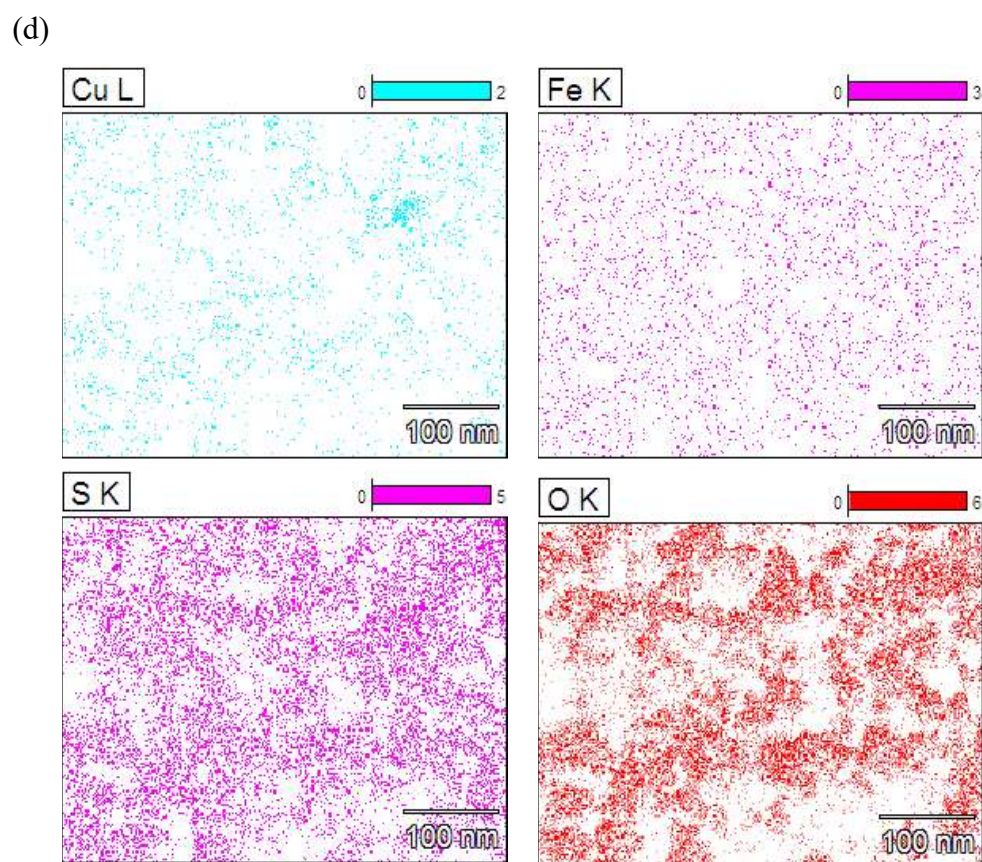
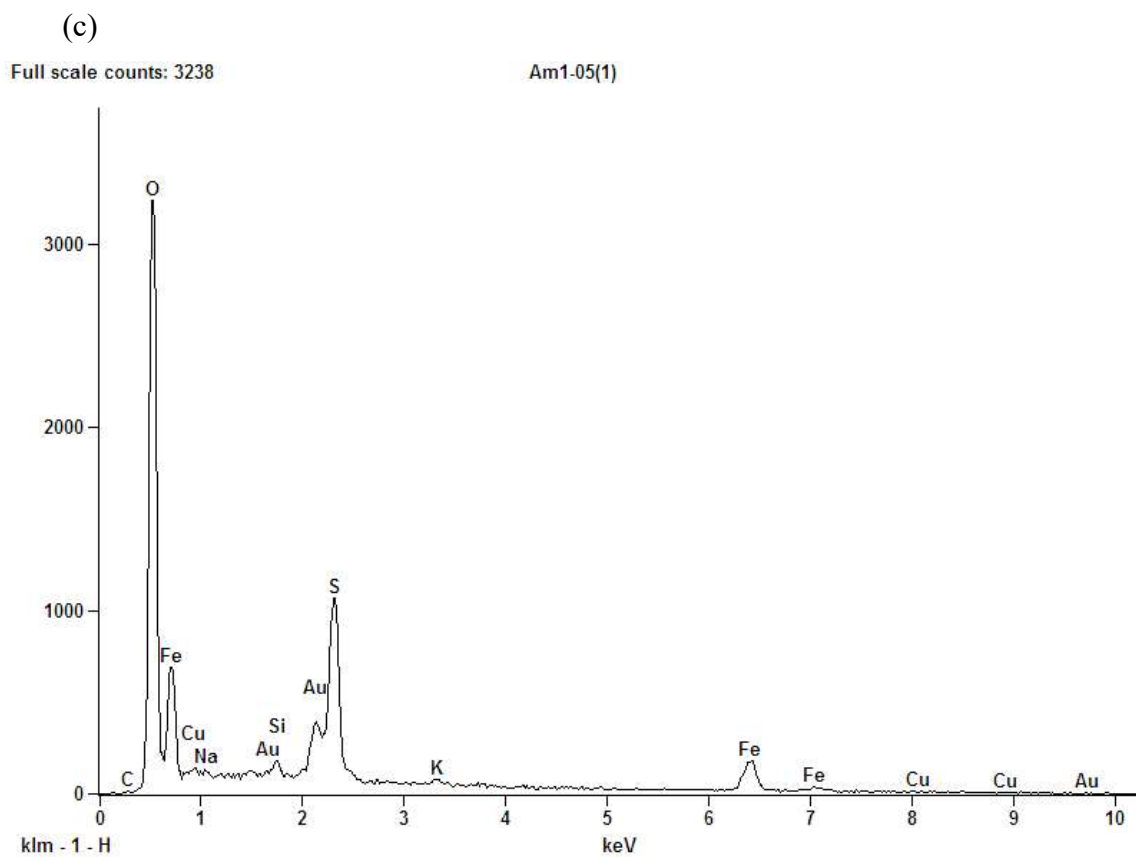
Figura A.5 - (a) Espectro EDS obtido para o concentrado de calcopirita antes da lixiviação (ampliação de 2000x, Figura 35.A); (b) mapas dos elementos O, S, Fe e Cu (ampliação de 2000x, Figura 35.A). (c) Espectro de EDS obtido para o resíduo de Controle após 129 dias de lixiviação (ampliação de 2500x, Figura 35.B); (d) mapas dos elementos O, S, Fe e Cu (ampliação de 2500x, Figura 35.B). (e) Espectro EDS obtido para o resíduo DF após 129 dias de lixiviação (ampliação de 2500x, Figura 35.C); (f) mapas dos elementos O, S, Fe e Cu (ampliação de 2500x, Figura 35.C). (g) Espectro de EDS obtido para o resíduo de DS após 129 dias de lixiviação (ampliação de 2500x, Figura 35.D); (h) mapas dos elementos O, S, Fe e Cu (ampliação de 2500x, Figura 35.D). (i) Espectro de EDS obtido para o resíduo F3 após 129 dias de lixiviação (ampliação de 2500x, Figura 35.E); (j) mapas dos elementos O, S, Fe e Cu (ampliação de 2500x, Figura 35.E).

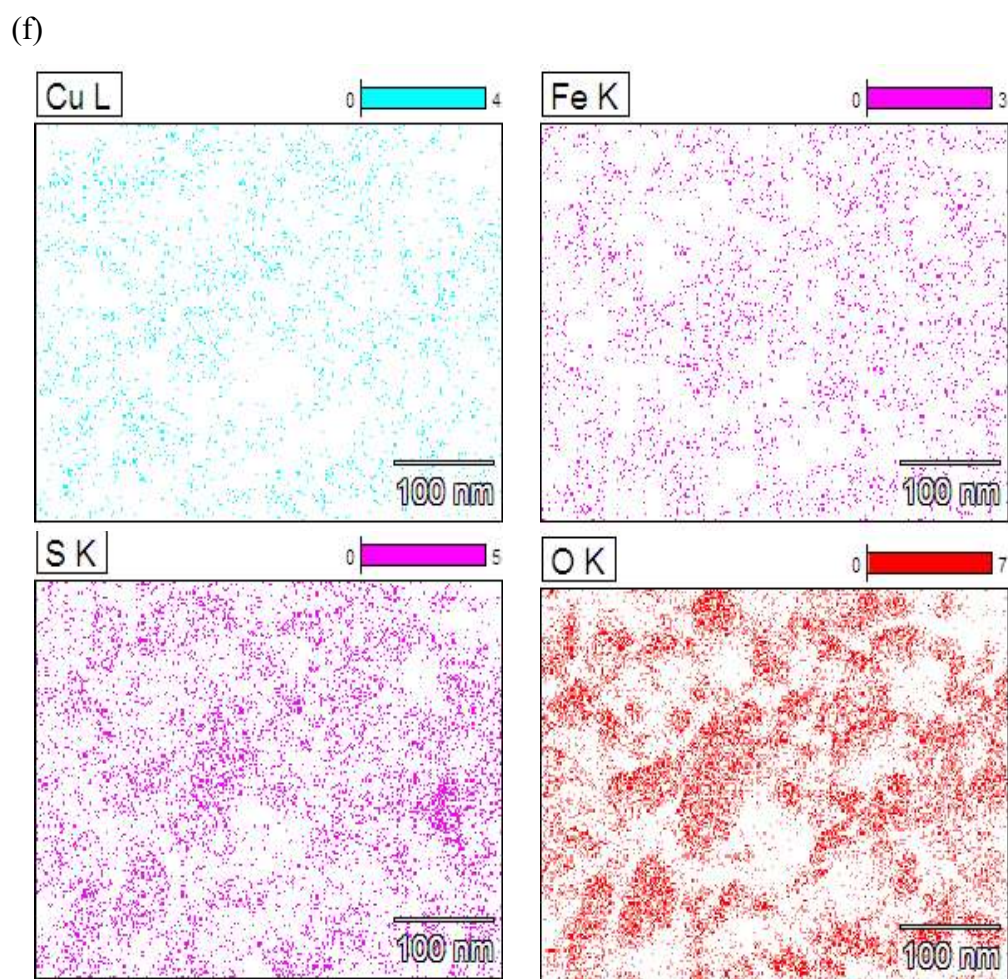
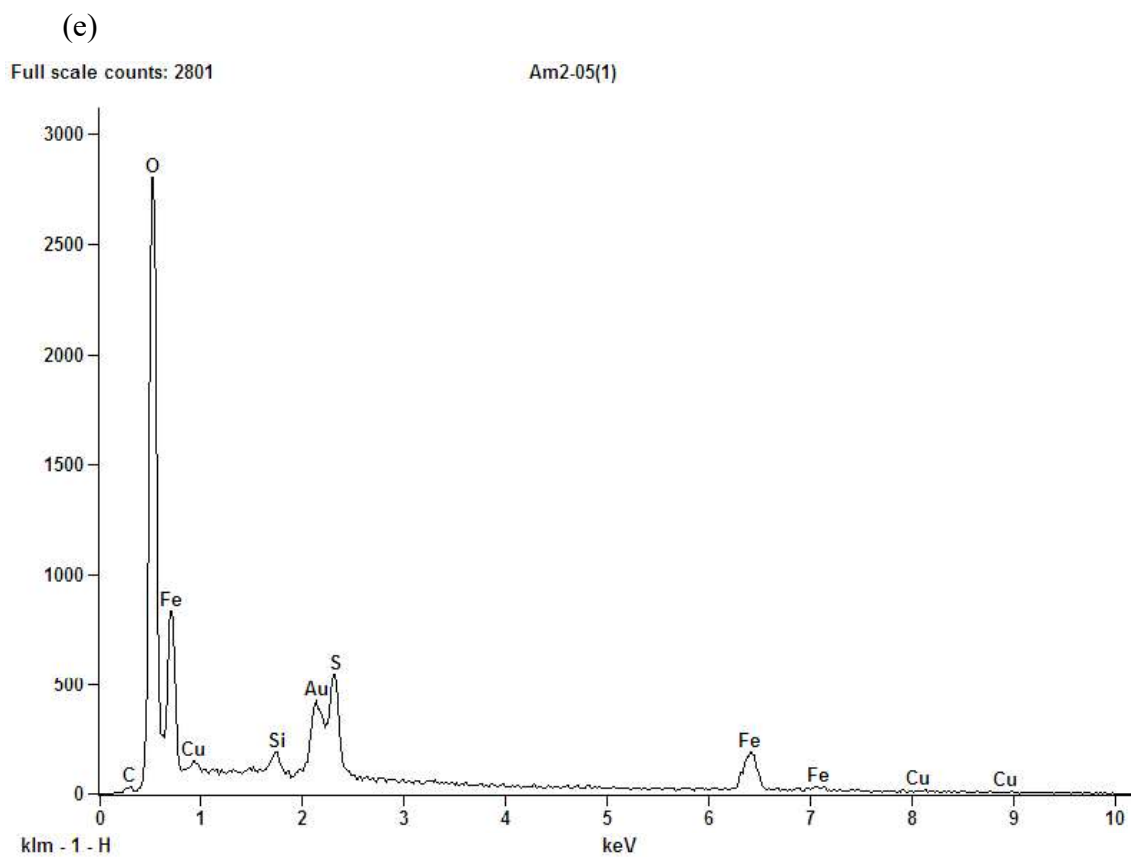
(a)

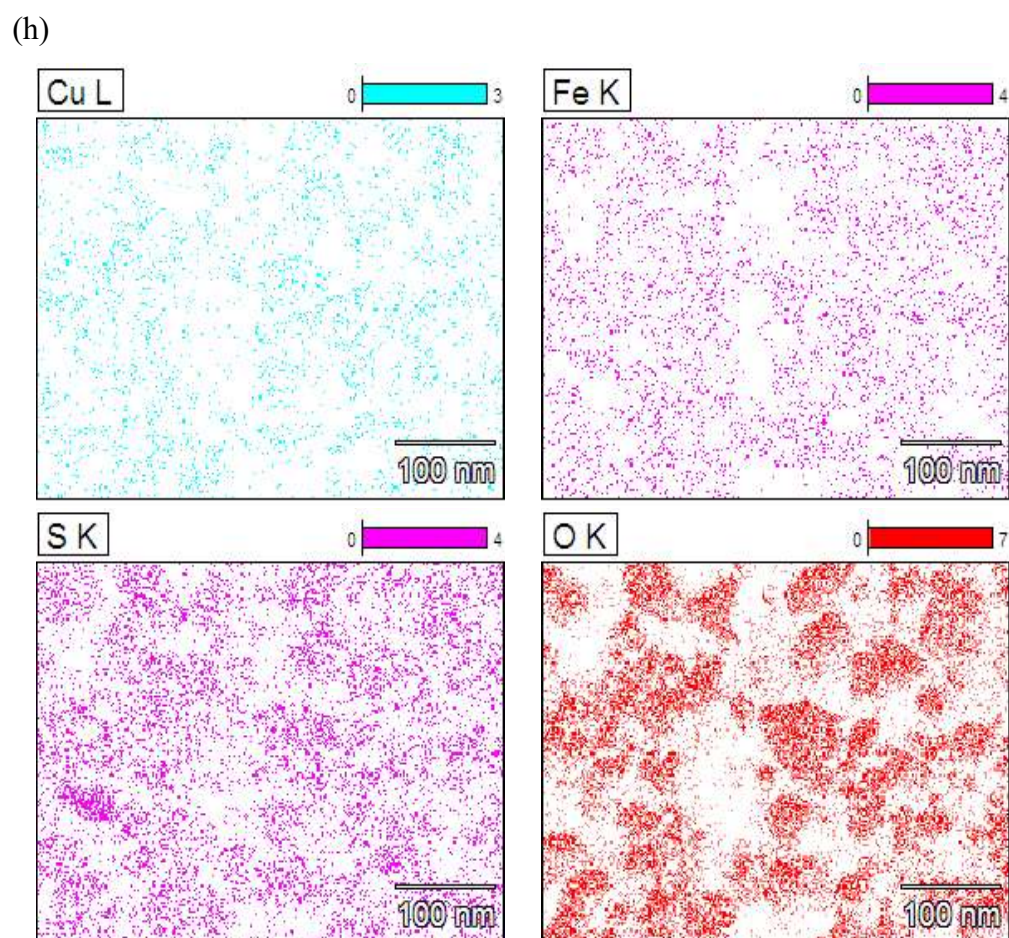
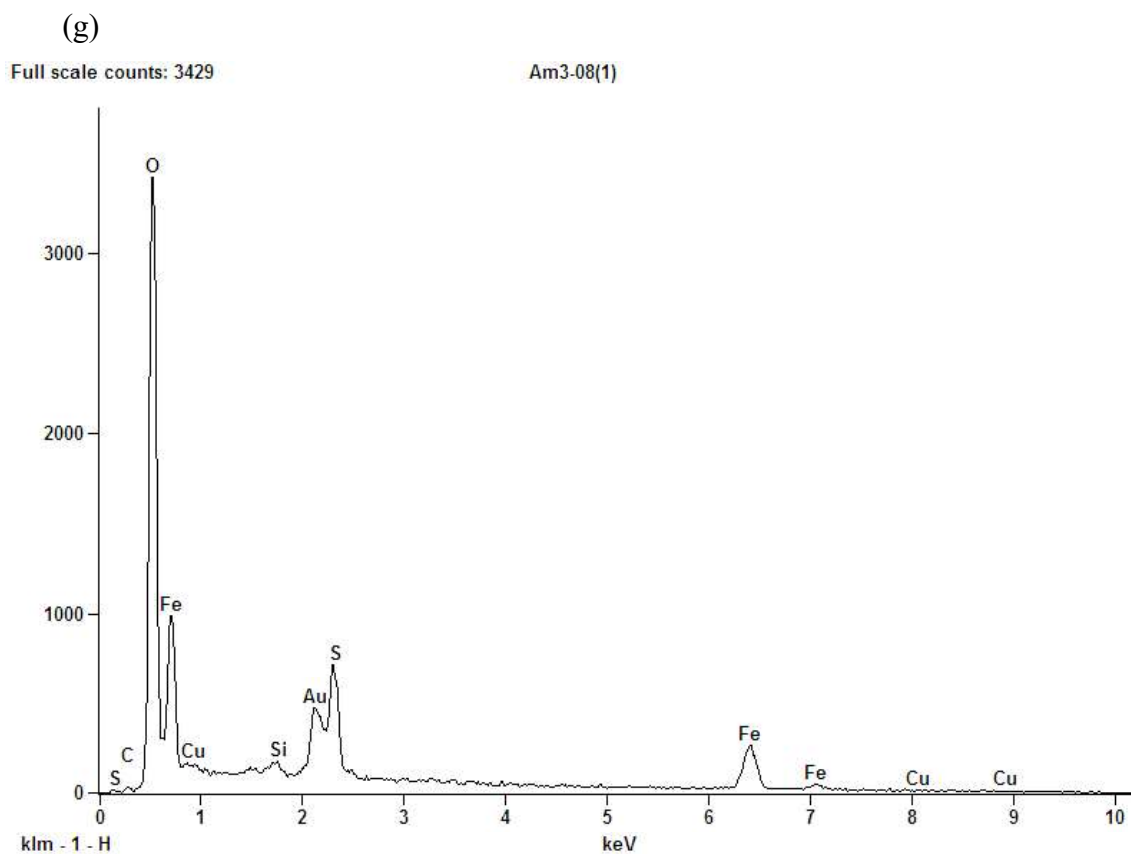


(b)

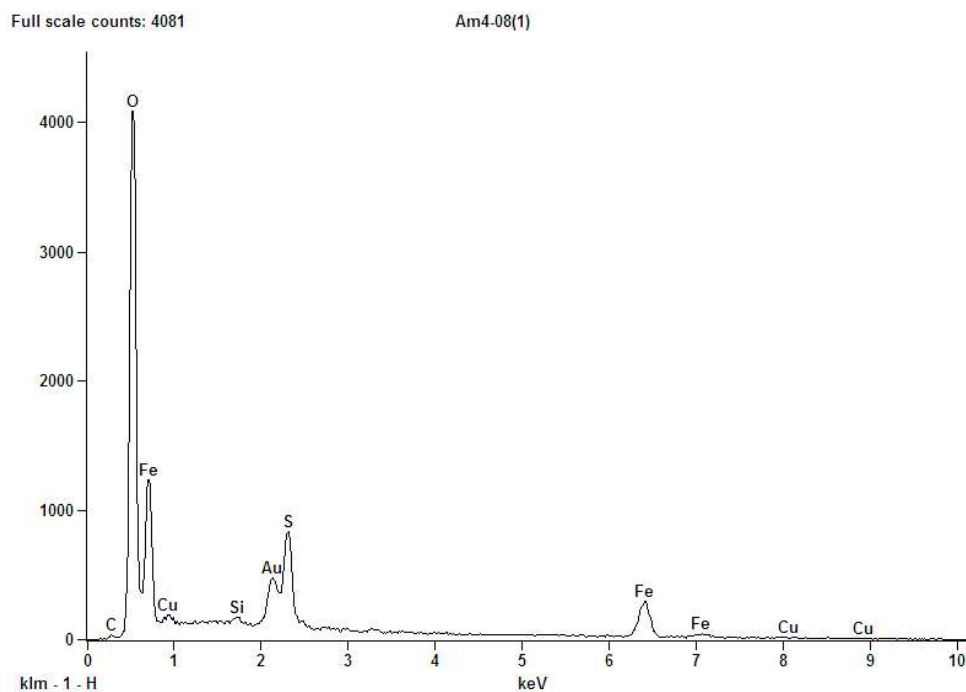




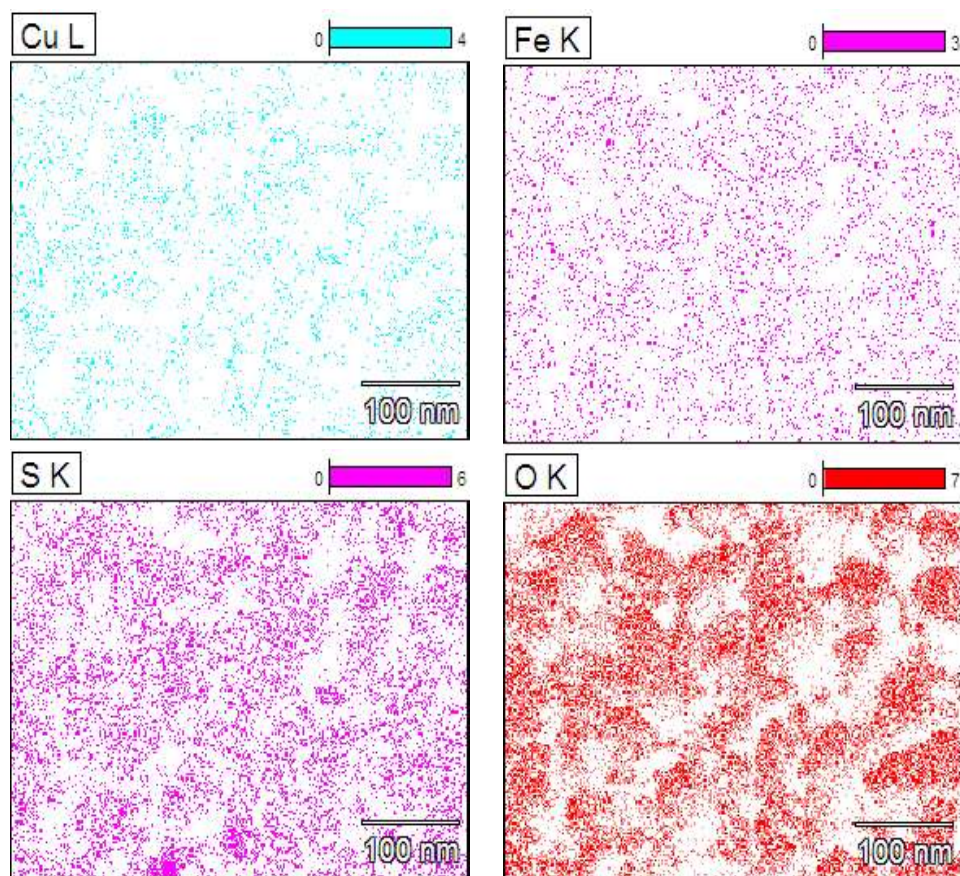




(i)



(j)



Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Tabela A.1 - Reações completas na lixiviação da calcopirita, com substituição de elétrons pelo par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

N. da reação (N. da sua “semi- reação”)	Reações globais
(I)	$5\text{CuFeS}_2 + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 6\text{H}_2\text{S} + 4\text{Fe}^{3+}$
(II)	$2\text{CuFeS}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+}$
(III)	$2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+}$
9 (IV)	$2\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}^{3+}$
6 (V)	$\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{Fe}^{3+}$
18 (VI)	$\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{Fe}^{3+}$
10 (VII)	$5\text{Cu}^{2+} + 4\text{S} + 13\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 12\text{Fe}^{3+}$
7 (VIII)	$2\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 4\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{Fe}^{3+}$
17 (IX)	$\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+}$
(X)	$5\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{Fe}^{2+} + 3\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}^{3+}$
(XI)	$\text{CuS} + 4\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{S} + 5\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 6\text{H}^+ + 4\text{Fe}^{3+}$
5 ou 11 (XII)	$\text{Cu}^{2+} + 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+}$
(XIII)	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 6\text{S} + 12\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 5\text{CuFeS}_2 + 8\text{Fe}^{3+}$
(XIV)	$4\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + 5\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}^{3+}$
(XV)	$3\text{CuS} + 2\text{Cu}^{2+} + 5\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 2\text{H}^+ + 4\text{Fe}^{3+}$
(XVI)	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 12\text{Fe}^{2+} + 6\text{S} \rightleftharpoons 5\text{CuFeS}_2 + 8\text{Fe}^{3+}$
(XVII)	$\text{CuS} + 3\text{Fe}^{2+} + \text{S} \rightleftharpoons \text{CuFeS}_2 + 2\text{Fe}^{3+}$
(XVIII)	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+}$

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Tabela A.2 - Potenciais padrão para as reações redox associadas à dissolução da calcopirita (Equações I-XVIII, Tabelas 2 e 3). Os potenciais padrão foram obtidos a partir da energia padrão de Gibbs de formação das espécies envolvidas nessas reações (Tabela A.3).

Potencial padrão (E°)	V vs. SHE
E_1°	-0,052
E_2°	-0,126
E_3°	-0,423
E_4°	0,755
E_5°	0,681
E_6°	0,615

E_7°	0,564
E_8°	0,561
E_9°	0,508
E_{10}°	0,471
E_{11}°	1,012
E_{12}°	0,442
E_{13}°	0,448
E_{14}°	0,410
E_{15}°	0,631
E_{16}°	0,286
E_{17}°	0,270
E_{18}°	0,173

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).

Tabela A.3 - Energia padrão de formação de Gibbs das principais espécies envolvidas nas reações da calcopirita a 298 K.

Espécies	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	Referências
CuFeS₂	-190,6	Hiroiyoshi et al. (2000)
Cu₂S	-86,73	Hiroiyoshi et al. (2000)
Cu₅FeS₄	-392,72	Dean (1991)
CuS	-53,6	Lide (2009)
Cu²⁺	64,98	Hiroiyoshi et al. (2000)
Fe²⁺	-84,94	Hiroiyoshi et al. (2000)
Fe³⁺	-10,5	Hiroiyoshi et al. (2000)
H₂S	-33,4	Lide (2009)

Fonte: elaborado pelo Autor (2022).