UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

MARCOS HENRIQUE FERREIRA RIBEIRO

FOTO-LIXIVIAÇÃO DA CALCOPIRITA: INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DE ONDA NA SOLUBILIZAÇÃO DE COBRE

Araraquara
2025

MARCOS HENRIQUE FERREIRA RIBEIRO

FOTO-LIXIVIAÇÃO DA CALCOPIRITA: INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DE ONDA NA SOLUBILIZAÇÃO DE COBRE

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Área de Concentração: Hidrometalurgia

Orientadora: Profª. Drª. Denise Bevilaqua

Coorientador: Dr. Ailton Guilherme Rissoni Toledo

Araraquara

2025

R484f

Ribeiro, Marcos Henrique Ferreira

Foto-lixiviação da calcopirita: influência do comprimento de onda na solubilização de cobre / Marcos Henrique Ferreira Ribeiro. -- Araraquara, 2025

77 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Denise Bevilaqua

1. Lixiviação. 2. Calcopirita. 3.Cobre. 4. Luz. 5. Semicondutores. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Este trabalho pode gerar impactos positivos para a academia e para a sociedade através dos seguintes fatores: contribui com o arcabouço teórico que visa explicar a refratariedade do minério de calcopirita o que, em última instância, culmina no desenvolvimento de plantas industriais para a sua extração de cobre por biohidrometalurgia (comparada aos métodos convencionais de mineração, como a pirometalurgia, métodos biohidrometalurgicos são mais econômicos e ecologicamente mais responsáveis); avança o conhecimento sobre a ação da luz na foto-lixiviação da calcopirita, informação que ainda não consta na literatura; pode promover a produção de um bem vital para a sociedade (cobre metálico) e o desenvolvimento de formas de energia mais limpas, acessíveis e renováveis. Esta pesquisa está, portanto, alinhada com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela ONU, mais especificamente aos Objetivos 7 (Energia limpa e acessível), 9 (Indústria, inovação e infraestrutura), 12 (consumo e produção responsáveis) e 13 (Ação contra a mudança global do clima).

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This study have the potential to impact scientific community and society in general in positive ways, and the reasons for that are: the providence of new insights on explaining the chalcopyrite mineral refractory properties, what will naturally, as a major consequence, result on the development of practical industrial plants capable of extract copper from chalcopyrite through biohydrometallurgical methods, that are, when compared with more conventional mining methods (like pyrometallurgy for example), cheaper and less harmful to the environment; advance the knowledge about the effects of light on chalcopyrite leaching; perhaps promote the provision of an essential feedstock material (copper), using low-grade ore and mining residue, which prevents the necessity of exploring new quarries; supply the copper market for the development of cleaner, more accessible and renewable sources of energy. Therefore, this research is aligned with the Sustainable Development Goals, stablished by the United Nations, mainly related to the Goals: 7 (affordable and clean energy), 9 (industry, innovation, and infrastructure), 12 (responsible consumption and production) and 13 (climate action).

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Fotolixiviação da calcopirita: influência do comprimento de onda na solubilização de cobre "

AUTOR: MARCOS HENRIQUE FERREIRA RIBEIRO
ORIENTADORA: DENISE BEVILAQUA
COORIENTADOR: AILTON GUILHERME RISSONI TOLEDO

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

Profª. Drª. DENISE BEVILAQUA (Participaçao Presencial)
Departamento de Bioquimica e Quimica Organica / Instituto de Quimica - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE BARALDI DOURADO (Participaçao Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. MARCEL OTÁVIO CERRI (Participaçao Presencial)
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciencias Farmaceuticas - UNESP - Araraquara

Araraquara, 30 de julho de 2025

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	MARCOS HENRIQUE FERREIRA RIBEIRO 31/07/1995
Nacionalidade	Brasileira
Nome em citações bibliográficas:	Ribeiro, Marcos Henrique Ferreira Ribeiro, M. H. F.
Endereço profissional	Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara Departamento de Bioquímica e Química Orgânica Laboratório de Biohidrometalurgia Rua Francisco Degni, 55 Quitandinha, Araraquara – SP CEP 14800-900 Telefone: (16) 3301–9806
Currículo Lattes	**https://lattes.cnpq.br/2757938753798545**
ORCID	Não há.
outro identificador	Não há.
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2014/2023	Graduação (Bacharelado em Química) UNESP, Instituto de Química, Campus de Araraquara.
2010/2012	Curso Técnico (Química) Centro Paula Souza, ETEC Irmã Agostina, São Paulo.
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
Não há.	
PARTICIPAÇÃO EM BANCAS E ORIENTAÇÕES	
Bancas de trabalhos de conclusão	
Não há.	
Orientações	
Não há.	
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS	
XVII CIÊNCIA EM CENA, 2024, Itajubá. Além da sua torre, Rapunzel. (Peça teatral de divulgação científica).	

Dedico este trabalho a quem o está lendo. A ciência é feita no compartilhar dos conhecimentos, espero que o que encontrar aqui lhe seja valioso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao meu núcleo familiar: meu pai Marcos, minha mãe Cícera e meu irmão Thalles, por serem os alicerces da pessoa que sou hoje. Especialmente ao meu irmão, por ter acabado de arrumar meu computador.

Às mulheres que fizeram parte da minha criação, tia Penha, tia Tê, Jel e Dedê, por serem sempre fonte de senso crítico, atenção e empatia. E às minhas já falecidas e amadas tia Lu e tia Bia, que não estão mais neste mundo, fizeram suas passagens já há alguns anos e, para minha tristeza, não verão a concretização de mais essa conquista. Mesmo assim, sempre lembrarei delas com carinho e não esquecerei das valiosas lições que deixaram em minha vida.

A todos os meus familiares, especialmente à minha avó, dona Ivone, um exemplo de perseverança e estoicismo, ao meu mais antigo e inabalável amigo, Henrique, com quem sempre posso contar e sempre pode contar comigo e a quem eu considero um irmão.

Aos meus amigos de Araraquara. Bruno (vulgo Brains), por também ser alguém que considero como irmão. Rômulo, Rave e Lucy, por serem as pessoas mais confiáveis, engraçadas, parceiras, fiéis e amáveis comigo, espero que nossa amizade dure até eu parar de gostar de dinossauros. Éder, Marcelino e Sayna, por sempre pensarem em mim e me incentivarem nessa caminhada acadêmica. As “superpoderosas”: Diva, Taiane e Sofia, por fazerem da minha vida sempre algo melhor e mais divertido. E a todos os outros que sempre me apoiaram e foram um alívio durante a graduação e o mestrado.

Aos meus animais Taxinha e Polo, por serem terapeutas, amigos e muito carinhosos. Também aos finados Belisco, Preguinho e Perebas, por me mostrarem como, na vida, ter um companheiro animal faz diferença.

À minha orientadora, Profª. Drª. Denise Bevilaqua, ao meu supervisor, Dr. Ailton Guilherme Rissoni Toledo, e aos professores Dr. Assis Vicente Benedetti e Dr. André Henrique Baraldi Dourado. Agradeço a todos pela atenção, disponibilidade, didática e paciência ao me auxiliarem na construção deste trabalho.

Aos meus colegas de bancada e amigos valorosos, Indira, Raul e Bruno, pelas incontáveis risadas que me ajudavam a chegar ao fim do dia e por sempre terem me estendido a mão.

A todos os funcionários e alunos do IQ e de todos os *campi* da UNESP. Agradeço imensamente que a existência do trabalho de cada um tenha tornado possível a existência do meu trabalho.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pela concessão de bolsa de pesquisa (processo 88887.902877/2023-00), que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

E, novamente, finalmente e não menos importante, aos vermes que roerão minha carne fria quando me for. Espero que, quando isso acontecer, existam frutos advindos da existência deste trabalho.

“... para o *Homo sapiens*, por ser um animal símbolo da natureza, é tido como um animal desnaturado, que falhou como animal e, por isso, é perturbado dentro da sua cultura”

(Peter Sloterdijk)

RESUMO

O cobre, metal classificado como crítico nas últimas décadas, é um dos elementos mais utilizados em atividades humanas. A calcopirita é o mineral de cobre mais abundante da crosta da Terra e seu usual processamento pirometalúrgico causa problemas como alto gasto energético. Métodos (bio)hidrometalúrgicos são uma alternativa à pirometalurgia, porém, a calcopirita é refratária, com baixa cinética de lixiviação. Ainda não há um consenso na literatura sobre os motivos da refratariedade da calcopirita à processos (bio)hidrometalúrgicos. Recentes estudos demonstraram que a biolixiviação associada à irradiação com luz branca promoveu a solubilização de cobre da calcopirita, o que pode ser explicado pelo fato de a calcopirita ser um semicondutor. Assim, a partir de uma abordagem da eletroquímica de semicondutores, este estudo investigou o efeito da luz na lixiviação da calcopirita através de soluções ácidas contendo íons férricos e ferrosos. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi utilizada para avaliar a relação entre o comprimento de onda (variando de 485 a 665 nm) e a intensidade luminosa (variando de 4.000 a 10.000 lux) na extração de cobre. Após 65 dias de experimento, para condições iniciadas com 200 mmol/L de Fe^{2+} houve um aumento na extração de cobre nas condições iluminadas por luz vermelha em alta intensidade, luz verde em média intensidade e luz azul em baixa intensidade: aumentos de 33,4; 32,5 e 30,9 % na extração de cobre quando comparadas ao escuro, respectivamente. Para condições iniciadas com 200 mmol/L de Fe^{3+}, a luz propiciou maiores extrações em todas as situações, quando comparadas ao escuro, destacando-se a luz azul, que promoveu a extração de cobre tanto em alta quanto em baixa intensidade: 72,5 e 84,7% de aumento na extração, respectivamente. Voltametrias cíclicas indicaram um aumento na corrente e na carga efetiva passando pela superfície de eletrodos de calcopirita quando estes eram iluminados. Difratometria de Raios-X detectaram a presença majoritária de calcopirita, dióxido de silício, jarosita e enxofre, e diminuição da intensidade dos picos correspondentes da calcopirita após a lixiviação em todas as condições estudadas. Os resultados demonstram que a foto-lixiviação da calcopirita não só promove a extração de cobre, como também evidencia que as variáveis da radiação estão relacionadas ao mecanismo pela qual a luz afeta o processo.

Palavras-chave: Luz; Semicondutor; Calcopirita; Lixiviação, Superfície; Voltametria.

ABSTRACT

Copper is an element extensively used in human activity, what is the reason why it was classified as a critical material in the last decades. Chalcopyrite is the copper mineral most present on Earth's crust, and it's processing for the extraction of copper, commonly done through pyrometallurgy, causes problems such as massive energy consumption. A viable option for pirometallurgy is the (bio)hydrometallurgical methods, however, chalcopyrite is a refractory material, with a very slow leaching kinetics. There is still not a consensus for why chalcopyrite is such a refractory mineral in the scientific literature. Several articles published recently point out that biohydrometallurgical processes combined with white light irradiation are capable of increase the copper extraction rate from a chalcopyrite source, what is probably related to the fact that chalcopyrite is a semiconductor. Using the electrochemistry properties of semiconductors approach as a starting point, this study investigated the effects of light on the chalcopyrite leaching through acid solution combined with the presence of ferrous and ferric ions. The effect of the radiation variables (wavelength from 485 to 665 nm and light intensity from 4.000 to 10.000 lux) on the copper extraction rate was evaluated using the Response Surface Methodology (RSM). Results show that, for conditions started with 200 mmol/L Fe^{2+} concentration, after 65 days of leaching, an increase in solubilized copper was observed for experiments under high intensity red light, medium intensity green light and low intensity blue light: 33.4, 32.5 and 30.9% increase when compared with a dark condition, respectively. For conditions started with 200 mmol/L Fe^{3+} concentration, when compared with the dark, all illuminated experiments had improved extractions, laying an emphasis on blue light illuminated conditions, wich had improved extraction both in high and low intensity: 72.5 and 84.7% improvement, respectively. When illuminated, chalcopyrite filled electrodes showed an increase on the current and in the total amount of electric charge passing through its surface, detected by using Cyclic Voltammetry methodology. The solid waste of all experiments contained chalcopyrite, silic dioxide, jarosite and sulfur, detected by X-Ray Diffractometry. The results indicate that, not only the presence of illumination promotes the copper extraction from leaching of chalcopyrite, but also the radiation variables are related with how and by what means light affects the process.

Keywords: Light; Semiconductor; Chalcopyrite; Leaching; Surface; Voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – (a) Esquematização das bandas de valência, condução e intermediárias da calcopirita. (b) Relação entre coeficiente de absorção e energia, representada em eletrovolt (eV).....**16**

Figura 02 – Comparação entre os diagramas das bandas da calcopirita e os níveis de energia de diferentes pares Redox. Valores de energia apresentados em termos de potencial eletroquímico, em volts (V), e níveis de energia, em elétron volt (eV).....**17**

Figura 03 – Efeito do potencial de solução na curvatura das bandas de valência e condução em semicondutores do tipo-n e tipo-p. Nível de Fermi (E_F), nível da borda inferior da banda de condução (E_C), borda superior da banda de valência (E_V) e pares redox em solução (E_{REDOX}).....**19**

Figura 04 – Diagrama explicativo da separação dos níveis de quasi-Fermi em semicondutor iluminado tipo-n. Na imagem são representadas as bandas de condução (E_C), valência (E_V) e os níveis de Fermi (E_F) e quasi-Fermi dos elétrons ($_nE_F$) e buracos ($_pE_F$). Semicondutor não iluminado (a) e iluminado (b).....**21**

Figura 05 – Modelos propostos por Toledo (2022) para a) foto-biolixiviação da calcopirita, na presença de organismos oxidantes de ferro (*A. ferrooxidans*) e alta razão $[Fe^{3+}]$ / $[Fe^{2+}]$ e b) foto-lixiviação da calcopirita sem a presença de microrganismos e com razão $[Fe^{3+}]$ / $[Fe^{2+}]$ próxima de 1.....**21**

Figura 06 – Exemplos de curvas de nível (a) e superfície de resposta (b) obtidos na modelagem inicial de um processo hipotético. É possível observar como a superfície gerada se assemelha a uma “rampa” que indica claramente como os parâmetros (X_1 e X_2) devem ser alterados a fim de maximizar ou minimizar a resposta (y).....**24**

Figura 07 – Exemplos para ilustrar o conceito de voltametria cíclica. Em a) temos a variação do potencial com o tempo, gerando ondas triangulares a cada ciclo voltam ético. Em b) temos o voltamograma de um processo genérico reversível em que a velocidade de varredura é de 10 V/s.....**26**

Figura 08 – Exemplos de voltamogramas de um sistema reversível composto por duas etapas. Ampliação mostrando os dois picos, cada um relacionado à oxidação de uma espécie (a) e o voltamograma completo (b), com os dois picos presentes na varredura direta e reversa.....**27**

Figura 09 – Eletrodos CPE. Esquema de eletrodo (a). Foto corpo dos eletrodos (b). Cavidade dos eletrodos (c). Terminal para conexão dos eletrodos (d). Eletrodos preenchidos com pasta de carbono (pré-CV) (e). Eletrodos preenchidos com pasta de carbono (pós-CV) (f).....**34**

Figura 10 – Fluxograma da amostragem realizada periodicamente nos ensaios de foto-lixiviação.....**36**

Figura 11 – Extração de cobre (% em massa) em função do tempo. a) Experimentos iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Experimentos iniciados com Fe^{3+} e controle.....**37**

Figura 12 – Mapa de contorno da superfície gerada para condições iluminadas e iniciadas com Fe^{2+}.....**42**

Figura 13 – Superfície de resposta gerada para condições iluminadas e iniciadas com Fe^{2+}..... **42**

Figura 14 – Mapa de contorno da superfície gerada para condições iluminadas e iniciadas com Fe^{3+}.....**43**

Figura 15 – Superfície de resposta gerada para condições iluminadas e iniciadas com Fe^{3+}..... **43**

Figura 16 – Variação do pH em função do tempo. a) Ensaios iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Ensaios iniciados com Fe^{3+} e controle.....**46**

Figura 17 – Variação do Eh em função do tempo tendo como referência um eletrodo $Ag|AgCl|KCl_{3M}$. a) Ensaios iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Ensaios iniciados com Fe^{3+} e controle.....**48**

Figura 18 – Variação da concentração de íons totais de ferro em função do tempo. a) Ensaios iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Ensaios iniciados com Fe^{3+} e controle.....**49**

Figura 19 – Variação da concentração de íons Fe^{2+} em função do tempo. a) Ensaios iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Ensaios iniciados com Fe^{3+} e controle..... **49**

Figura 20 – Voltamograma do 1º Ciclo das CVs. Legenda indica a cor da luz usada na CV. Velocidade de varredura de 1 mV/s, iniciando em sentido anódico, eletrodo estático.....**51**

Figura 21 – Voltamograma do 2º Ciclo das CVs. Legenda indica a cor da luz usada na CV. Velocidade de varredura de 1 mV/s, iniciando em sentido anódico, eletrodo estático.....**51**

Figura 22 – Variação da corrente em função do tempo. Legenda indica a cor da luz usada na CV.....**57**

Figura 23 – Carga total passando no sistema a cada etapa das CVs, em função da iluminação usada.....**58**

Figura 24 – DRX dos resíduos sólidos de foto-lixiviação. Condição iniciadas com Fe^{2+} e iluminação: vermelha, 10 mil lux (A); vermelha, 4 mil lux (B); verde, 7 mil lux (C); azul, 10 mil lux (D); azul, 4 mil lux (E); escuro (F). Condição iniciadas com Fe^{3+} e iluminação: vermelha, 10 mil lux (G); vermelha, 4 mil lux (H); verde, 7 mil lux (I); azul, 10 mil lux (J); azul, 4 mil lux (K); escuro (L). Controle (M).....**60**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de mineral presente na amostra.....**29**
Tabela 2 – Composição elementar do minério.....**29**
Tabela 3 – Planejamento experimental atualizado.....**31**
Tabela 4 – Descrição das condições experimentais. Condições iniciadas com **Fe^{2+}** (200 mmol/L) **32**
Tabela 5 – Descrição das condições experimentais. Condições iniciadas com **Fe^{3+}** (200 mmol/L) **32**
Tabela 6 – Quantidade dos materiais presentes na confecção da pasta do eletrodo de trabalho (CPE).....**33**
Tabela 7 – Características dos lasers que iluminaram os eletrodos nas CVs.....**35**
Tabela 8 – Extração de cobre em porcentagem de massa. Condições iniciadas com **Fe^{2+}**.....**38**
Tabela 9 – Extração de cobre em porcentagem de massa. Condições iniciadas com **Fe^{3+}**.....**39**
Tabela 10 – Ordem de reação e constante de velocidade (k) dos ensaios de foto-lixiviação para condições iniciadas com **Fe^{2+}**.....**40**
Tabela 11 – Ordem de reação e constante de velocidade (k) dos ensaios de foto-lixiviação para condições iniciadas com **Fe^{3+}**.....**40**
Tabela 12 – OCPs das voltametrias para cada uma das condições de iluminação dos eletrodos.....**57**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	*Analysis of Variance* (Análise de Variância).
BBD	*Box-Behnken Design* (Planejamento Box-Behnken).
CCD	*Central Composite Design* (Planejamento Composto Central).
CPE	*Carbon Paste Electrode* (Eletrodo de Pasta de Carbono).
CTRL	Condição de controle.
CV	*Cyclic Voltammetry* (Voltametria Cíclica).
DRX	Difratometria de Raios-X.
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica.
ICP–OES	*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy* (Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Individualmente Acoplado).
HOMO	*Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular Ocupado Mais Alto).
IP	*Ingress Protection* (Grau de Proteção).
LED	*Light–Emitting Diode* (Diodo Emissor de Luz).
LUMO	*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular Desocupado Mais Baixo).
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta.
OCP	*Open Circuit Potencial* (Potencial de Circuito Aberto).
QEMSCAN	*Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy* (Avaliação Quantitativa de Materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura).
SHE	*Standard Hydrogen Electrode* (Eletrodo Padrão de Hidrogênio).

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda.
k	Constante de velocidade de reação
ln	Logaritmo natural.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15
1.1. COBRE, CALCOPIRITA E HIDROMETALURGIA.....15
1.2. ELETROQUÍMICA DE SEMICONDUTORES.....17
1.3. EFEITOS DA LUZ NA TRANSFERÊNCIA DE CARGA DE SEMICONDUTORES 20
1.4. METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR).....22
1.5. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS (CVS).....25
2. OBJETIVOS 28
2.1. OBJETIVO GERAL.....28
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 28
3 MATERIAIS E MÉTODOS 28
3.1. CALCOPIRITA 28
3.2. ILUMINAÇÃO 29
3.3. ENSAIOS DE FOTO-LIXIVIAÇÃO.....30
3.4. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS 33
3.5. METODOLOGIA ANALÍTICA 35
4 RESULTADOS.....37
4.1. EXPERIMENTOS DE FOTO-LIXIVIAÇÃO 37
4.1.1. Extração de cobre e superfícies de resposta 37
4.1.1.1. Modelos de superfície 45
4.1.2. Variação de pH.....46
4.1.3. Variações de Eh, concentração de ferro total e íon ferrosos 47
4.2. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS 50
4.2.1. Voltamogramas.....50
4.2.2. Cálculos de carga.....57
4.3. DIFRATOMETRIAS DE RAIOS-X 59
5 CONCLUSÃO 64
REFERÊNCIAS 67
ANEXO A – medidas de intensidade de luz dos refletore de led a distâncias de 5, 10, 15, 20 e 25 cm. 72

1. INTRODUÇÃO

1.1. COBRE, CALCOPIRITA E HIDROMETALURGIA.

O cobre é um dos metais mais importantes utilizados na atividade humana, da antiguidade até a atualidade, sendo, provavelmente, o primeiro metal a ser trabalhado pelo homem (Rodrigues, Silva e Guerra, 2012). Isso se deve à suas características relevantes como maleabilidade, durabilidade, condutividade elétrica, etc. (Davis, 2001).

Entretanto, nas últimas décadas, alguns minérios de cobre foram classificados como críticos, como é o caso da calcopirita, minério de cobre mais abundante do planeta (Li *et al*., 2013; Toledo, 2022; Tian *et al*., 2021). Isso tem aumentado o interesse em pesquisas a fim de encontrar métodos de extração mais baratos, ecológicos e que utilizem minérios de baixo teor (Pereira, 2000; Castro, Peter e Góes, 2022).

Nesse cenário, métodos hidrometalúrgicos têm se mostrado como uma alternativa viável de extração, em comparação à métodos tradicionais, como a pirometalurgia, onde o metal é separado através do aquecimento. Processos ou métodos hidrometalúrgicos são aqueles em que o metal é extraído através da solubilização em uma solução aquosa forte ácida ou alcalina. Em comparação com a pirometalurgia, processos hidrometalúrgicos são mais baratos, ambientalmente mais sustentáveis, demandam menor custo operacional e energético, além de permitir o uso de minérios de alta complexidade e de baixo teor (Li *et al*., 2013; Toledo, 2022).

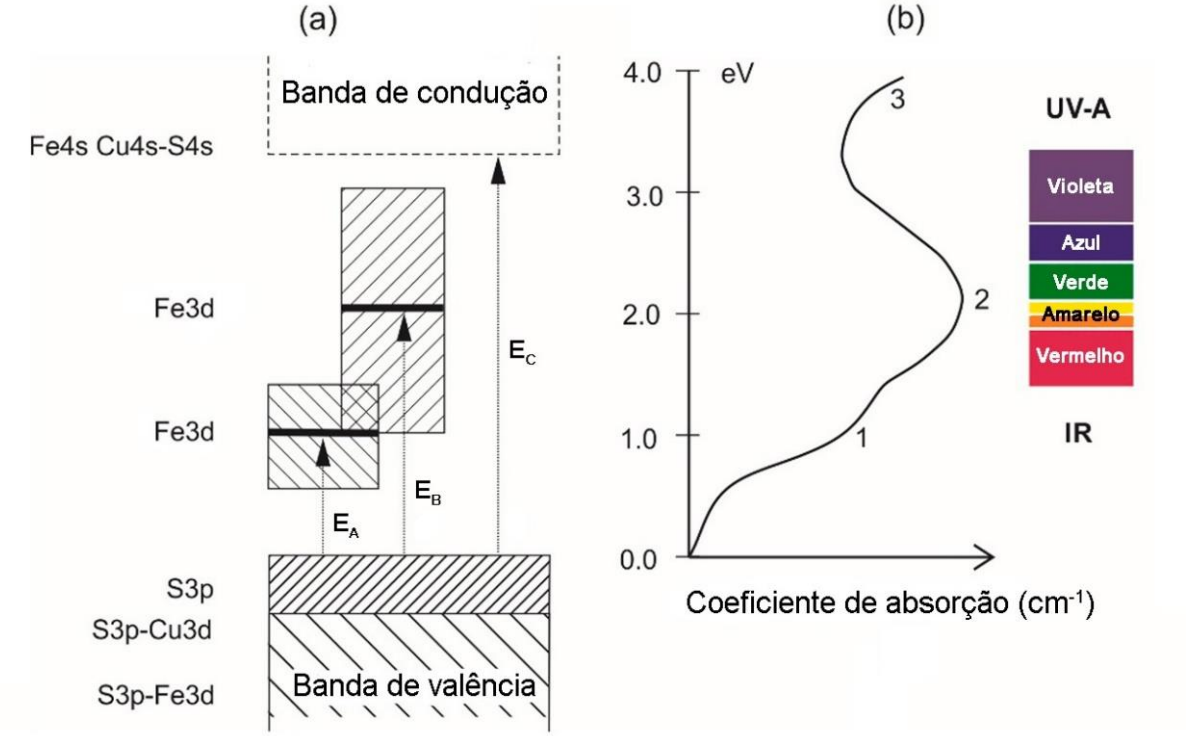
Dentro dos processos hidrometalúrgicos, temos a lixiviação química, que utiliza agentes lixiviantes de origem abiótica, e a biolixiviação, que utiliza microrganismos como agentes no processo de solubilização (Bevilaqua, 2014; Toledo *et al*., 2024). Porém, a calcopirita apresenta uma baixa cinética de reação, sendo solubilizada muito lentamente nesses processos (Li *et al*., 2013; Crundwell, 2015). Por esse motivo, ainda não existem plantas industriais viáveis para extração de cobre através de processos (bio)hidrometalúrgicos em calcopirita (Toledo, 2024). Uma das linhas de pesquisa que se propõe a estudar este fenômeno, aponta as propriedades de estado sólido do minério, tais como a estrutura eletrônica, como o motivo para a lenta solubilização (Li *et al*., 2013; Crundwell *et al*., 2021).

A composição da calcopirita é expressa na fórmula $CuFeS_2$, onde a carga formal dos íons é Cu^{+1}, Fe^{3+} e S^{-2}. A parte externa da banda de valência da calcopirita

é composta por orbitais *S3p* de caráter não-ligante, enquanto a parte interna da banda de condução é composta por orbitais *Cu4s*, *Fe4s* e *S4s*, sendo que ambas as suas bordas são separadas por um *bandgap* de 3,2 eV. Entre elas existem duas bandas vazias, compostas majoritariamente por orbitais antiligantes *Fe3d*, misturados com orbitais *S3p*, centradas em 1 e 2 eV acima do limite da banda de valência. O *bandgap* entre HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lower Unoccupied Molecular Orbitals*) é da ordem de 0,6 eV (Crundwell *et al*., 2021; Crundwell, 2021).

Esta estrutura é o que confere à calcopirita a sua coloração, já que, como apresentado por Crundwell (2021), os *bandgaps* estão relacionados com os comprimentos de onda dos fótons absorvidos pelos elétrons. Os comprimentos de onda em que a calcopirita apresenta picos de absorção da luz estão diretamente relacionados a uma transição de bandas. A transição entre HOMO e LUMO gera absorção na região do infravermelho, entre HOMO e banda intermediária absorções na região do visível e entre HOMO e banda de condução absorção na região do ultravioleta (**Figura 1**).

Figura 1 - (a) Esquematização das bandas de valência, condução e intermediárias da calcopirita. (b) Relação entre coeficiente de absorção e energia, representada em eletrovolt (eV).



Fonte: modificado de Crundwell (2021).

A proximidade entre estas bandas, além de um excesso de metais em relação à quantidade de enxofre, fazem com que a calcopirita seja encontrada na natureza

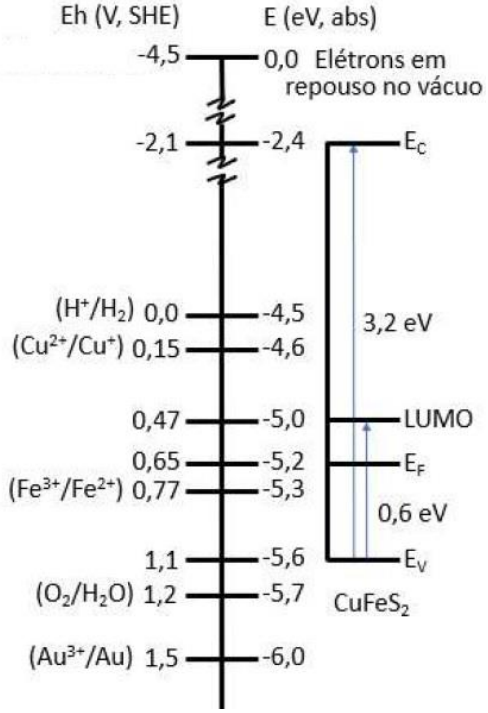
comumente na forma de um semicondutor tipo-n, onde os portadores majoritários de carga são os elétrons (Pridmore e Shuey, 1976).

1.2. ELETROQUÍMICA DE SEMICONDUTORES

Quando há o contato entre um semicondutor e uma solução eletrolítica, se o potencial eletroquímico de ambos não for o mesmo, haverá uma transferência preferencial de elétrons entre ambos, até que seja atingido o equilíbrio (Bott, 1988; Gerischer, 1990). No caso da solução eletrolítica, seu potencial eletroquímico pode ser expresso pelo valor de seu potencial redox (E_{REDOX}), relacionado aos pares redox presentes em solução. Para o semicondutor, o potencial redox pode ser expresso pelo seu nível de Fermi (E_F) (Bott, 1988; Baccaro e Gutz, 2018), em um semicondutor tipo-n, como a calcopirita, o nível de Fermi tende a estar um pouco abaixo do LUMO.

Em processos hidrometalúrgicos, utiliza-se geralmente o par redox Fe^{2+}/Fe^{3+}, sendo que a troca efetiva de elétrons entre o par redox e o minério pode causar sua dissolução. A **Figura 2** traz a comparação entre os níveis de energia da calcopirita e de alguns pares redox existentes, utilizando relação entre diferentes escalas como proposto por Trasatti (1986).

Figura 2 - Comparação entre os diagramas das bandas da calcopirita e os níveis de energia de diferentes pares Redox. Valores de energia apresentados em termos de potencial eletroquímico, em volts (V), e níveis de energia, em elétron volt (eV). (SHE: *Standard Hydrogen Electrode*, Eletrodo Padrão de Hidrogênio). (abs: potencial absoluto de eletrodo).



Fonte: modificado de Toledo (2022).

Como observado na **Figura 2**, há uma relação inversamente proporcional entre as unidades de energia (eV) e potencial elétrico (V). Trasatti, ao relacionar as duas escalas, calculou o potencial elétrico do Eletrodo Padrão de Hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode*, ou *SHE*) à 298,15 K e obteve o valor de 4,44 V. Usando este eletrodo como a referência para a escala de energia, podemos relacionar as escalas através da **Equação 1**, o que possibilita que ambas as grandezas sejam expressas em função de um mesmo referencial, no caso, o *SHE*.

$$E^{o}\ (SHE) = (4{,}44 \pm 0{,}02)\ V \qquad \textbf{(1)}$$

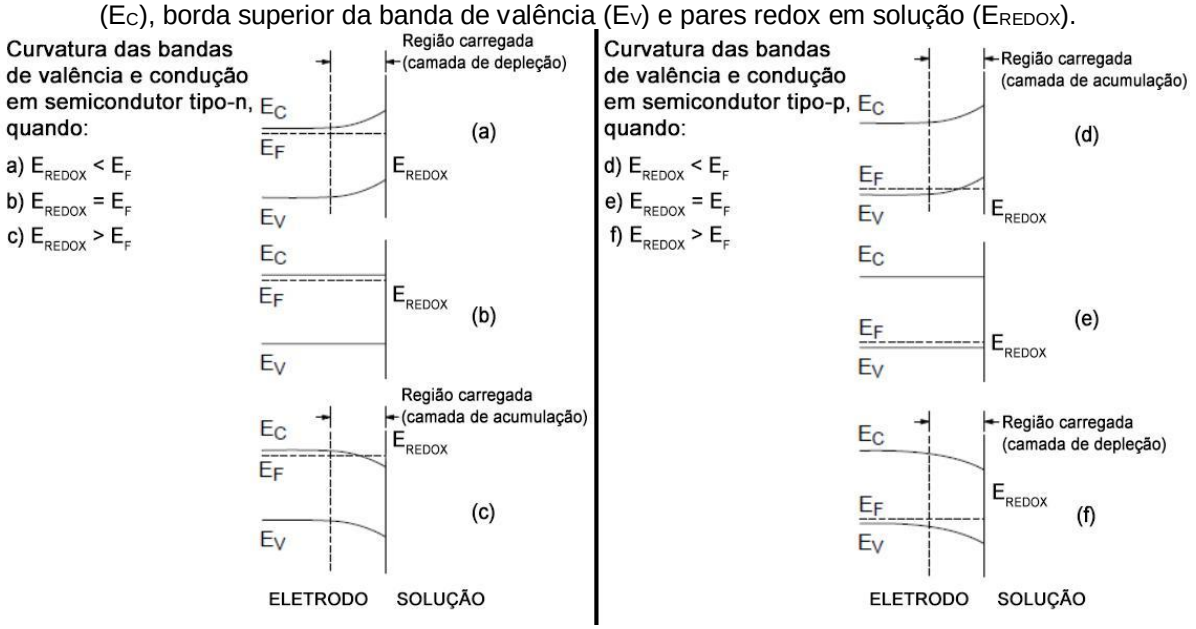
É possível observar que o potencial padrão do par Fe^{3+}/Fe^{2+} está próximo da borda superior da banda de valência (E_V) e do LUMO, possibilitando que haja transferência de carga. O fluxo de elétrons pode ser favorecido na direção minério → par redox (dissolução oxidativa) ou par redox → minério (dissolução redutiva).

A transferência de carga gera zonas de acúmulo na interface solução/semicondutor, fazendo com que uma das fases fique negativamente carregada e, a outra, positivamente carregada. Na interface do semicondutor, o excesso ou falta de cargas é distribuído dentro do sólido até uma distância de cerca de 100 – 10.000 Å, este espaço pode ser denominado de zona, camada ou região de carga espacial (Bott, 1998; Gerischer, 1990; Xu and Schoonen, 2000).

Quando há acúmulo de portadores de carga majoritários, sendo elétrons para semicondutores tipo-n e buracos para tipo-p, na região de carga espacial, forma-se uma “camada de acumulação”, quando há excesso de cargas opostas aos portadores de carga majoritários, tem-se uma “camada de depleção” (Gerischer, 1990; Osseo-Asare, 1992; Bott, 1998).

Comparando com o interior do semicondutor, o excesso de carga próximo à sua superfície gera curvatura das bandas de valência e de condução, sendo esta curvatura para cima quando há acúmulo de carga positiva, e para baixo quando há acúmulo de carga negativa. Quando não há diferença na concentração de portadores de carga entre a superfície e o interior do semicondutor, há uma situação de banda plana, relacionada ao potencial de banda plana (E_{FB}) (Crundwell, 2015; Gerischer, 1990; Kumar *et al*., 2017; Memming, 2015). O efeito do potencial de solução nas bandas de energia é demonstrado na **Figura 3**.

Figura 3 – Efeito do potencial de solução na curvatura das bandas de valência e condução em semicondutores do tipo-n e tipo-p. Nível de Fermi (E_F), nível da borda inferior da banda de condução (E_C), borda superior da banda de valência (E_V) e pares redox em solução (E_{REDOX}).



Fonte: modificado de Bott, A., 1998.

A transferência de elétrons ocorre preferencialmente do semicondutor para os pares redox quando E_F está em um maior nível de energia que os pares redox e, o oposto, que é a transferência eletrônica preferencialmente dos pares redox para o semicondutor, ocorre quando o nível energia do par redox está maior que E_F (Gerisher, 1990; Osseo-Asare, 1992; Bott, 1998).

Logo, para um semicondutor tipo-n, como a calcopirita, caso o par redox Fe^{3+}/Fe^{2+}, apresente E_{redox} inferior ao E_F do semicondutor, os elétrons migram da $CuFeS_2$ para o par redox (dissolução oxidativa) fazendo com que a região de carga espacial seja preenchida por buracos, originando uma camada de depleção. Por outro lado, para soluções com E_{redox} superior ao E_F, os elétrons migram do par redox para o semicondutor (dissolução redutiva), produzindo uma camada de acumulação. Assim sendo, o semicondutor se comporta como um metal em uma condição de acumulação (**Figura 3.c**), pois há excesso de portadores de carga majoritários disponíveis, propiciando reações mais rápidas (Bott, 1998; Crundwell, 2015; Crundwell *et al*., 2015; Gerischer, 1990; Osseo-Asare, 1992).

Um mecanismo que propõe explicações para esse fenômeno foi proposto por Hiroyoshi *et al*. (2000), em que os íons ferrosos cedem elétrons para a calcopirita, reduzindo-a à calcocita (Cu_2S). Em seguida, a calcocita é rapidamente oxidada pelos próprios íons Fe^{3+} ou pelo oxigênio dissolvido no meio. Esta sequência de reações pode ser escrita através das **Equações 2**, **3** e **4**:

$$CuFeS_2 + 3\ Cu^{2+} + 3\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Cu_2S + 4\ Fe^{3+} \quad \textbf{(2)}$$

$$Cu_2S + 4\ Fe^{3+} \rightarrow 2\ Cu^{2+} + 4\ Fe^{2+} + S \quad \textbf{(3)}$$

$$Cu_2S + 4\ H^{+} + O_2 \rightarrow 2\ Cu^{2+} + S + 2\ H_2O \quad \textbf{(4)}$$

Essa teoria explica as elevadas eficiências de extração de cobre obtidas em potenciais de solução (E_S) mais baixos, isto é, com E_{redox} maiores (**Figura 2**) ou na presença de maiores concentrações de Fe^{2+} (Bevilaqua *et al*., 2014; Córdoba *et al*., 2008; Li *et al*., 2013; Petersen and Dixon, 2006; Rissoni Toledo *et al*., 2022; Third *et al*., 2000, 2002; Thomeo, 2021; Vilcáez *et al*., 2008; Watling, 2013; Zhao *et al*., 2015, 2019).

Tendo em mente que as propriedades do estado sólido da calcopirita, principalmente suas características semicondutoras, são o motivo de sua refratariedade, é possível propor soluções para que o mineral se torne suscetível a lixiviação. Assim, um fator que pode contribuir nesta dinâmica é a presença de radiação eletromagnética.

1.3. EFEITOS DA LUZ NA TRANSFERÊNCIA DE CARGA DE SEMICONDUTORES

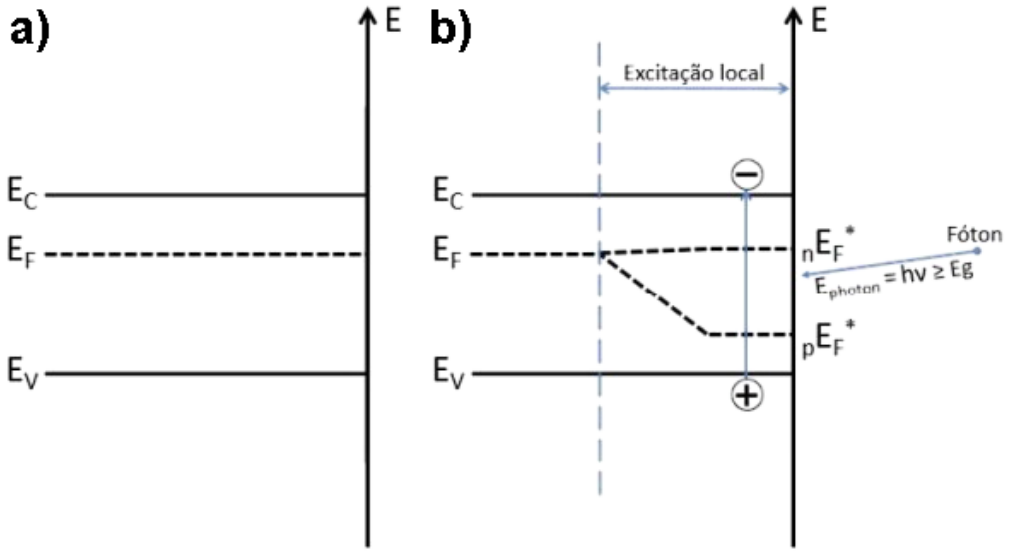
Como dito anteriormente, outro fator que pode alterar a dinâmica eletroquímica do sistema e favorecer a dissolução da calcopirita é o uso de radiações eletromagnéticas com energia suficiente para excitação eletrônica (Crundwell *et al*., 2015; Toledo *et al*., 2024; Yang *et al*., 2020; Zhao *et al*., 2022; Zhou *et al*., 2015).

Essa hipótese é fundamentada no fato de que, ao entrar em contato com radiação eletromagnética com energia suficiente para causar a excitação eletrônica, os elétrons excitados são mais facilmente capturados pelo par redox, que injetam buracos na banda de valência da calcopirita. Por sua vez, em maiores concentrações de Fe^{2+}, há injeção de elétrons nos foto-buracos gerados, que reduzem a calcopirita (Crundwell *et al*., 2015; Hiroyoshi *et al*., 2000; Toledo, 2022).

Para entender melhor, é importante conhecer o conceito dos níveis de quasi-Fermi (E_F^*). Em uma situação de equilíbrio, os portadores de carga do semicondutor, tanto minoritários quanto majoritários, apresentam um estado de energia livre que é igual ao nível de Fermi, porém, a energia livre dos portadores de carga sofre alteração quando há excitação dos elétrons pela luz. Em um semicondutor tipo-n, como a calcopirita, essa separação resulta no nível de quasi-Fermi dos buracos

($_pE_F^*$) se aproximando do HOMO e no nível de quasi-Fermi dos elétrons ($_nE_F^*$) se aproximando um pouco do LUMO (Gerischer, 1990; Toledo, 2022). A **Figura 4** demonstra o processo.

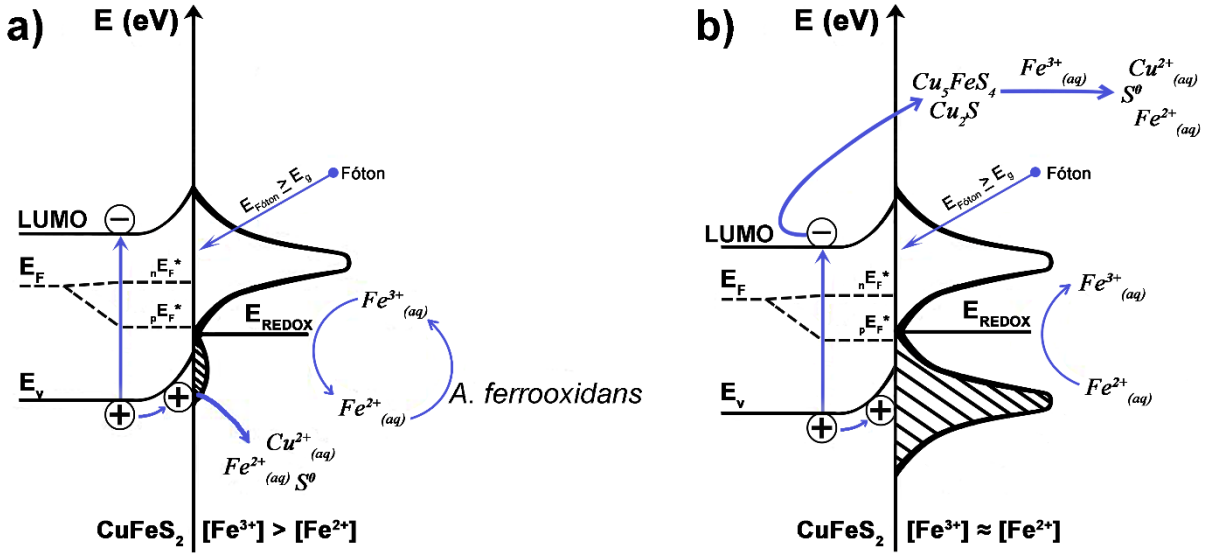
Figura 4 – Diagrama explicativo da separação dos níveis de quasi-Fermi em semicondutor iluminado tipo-n. Na imagem são representadas as bandas de condução (E_C), valência (E_V) e os níveis de Fermi (E_F) e quasi-Fermi dos elétrons ($_nE_F$) e buracos ($_pE_F$). Semicondutor não iluminado (a) e iluminado (b).



Fonte: retirado de Toledo (2022).

Respaldado por esse arcabouço teórico, Toledo (2022) propôs modelos para a foto-(bio)lixiviação da calcopirita, apresentados na **Figura 5**.

Figura 5 – Modelos propostos por Toledo (2022) para a) foto-biolixiviação da calcopirita, na presença de organismos oxidantes de ferro (*A. ferrooxidans*) e alta razão [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] e b) foto-lixiviação da calcopirita sem a presença de microrganismos e com razão [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] próxima de 1.



Fonte: retirado de Toledo (2022).

A presença de microrganismos no modelo da **Figura 2.a** demonstra que a luz pode auxiliar tanto a lixiviação quanto a biolixiviação da calcopirita, a depender da concentração de íons Fe^{3+} presente no meio. Nos mecanismos apresentados, não é retratada uma condição em baixas razões $[Fe^{3+}]$ / $[Fe^{2+}]$, que propicia maiores extrações de cobre no escuro. Assim sendo, este estudo também pretende explorar a ação da luz também nesta condição.

Até o momento, na literatura foram encontrados alguns trabalhos que avaliaram os efeitos da luz na dissolução da calcopirita, porém estes estudos utilizaram apenas luz branca, aplicada especificamente à processos biolixiviantes, e em apenas um deles (Zhou, 2015) os autores se propuseram a variar a intensidade luminosa, variando de 0 a 8.500 lux. Neste estudo em específico há o relato de um expressivo aumento na quantidade de cobre extraído na maior intensidade (8.500 lux) comparada ao escuro. Por consequência, posteriores trabalhos utilizaram fontes de luz com intensidade em 8.500 lux (Yang *et al*., 2017; Yang *et al*., 2020; Yepsen, Yáñez e Mansilla, 2018; Zhou *et al*., 2015; Zhao *et al*., 2019; Zhao *et al*., 2022). Como não foram encontrados estudos que avaliaram valores de intensidade luminosa superiores aos 8.500 lux, não é possível determinar se este valor é o que permite a maior extração possível de cobre.

Os comprimentos de onda da luz na região do visível são suficientes para a excitação eletrônica da calcopirita, que pode ocorrer em três níveis diferentes: E_A, E_B e E_C (**Figura 1**) (Crundwell, 2021; Toledo *et al*., 2024). Portanto, neste trabalho, os comprimentos de onda foram avaliados dentro do espectro eletromagnético do visível.

Para avaliar se este conceito teórico apresenta fundamentação empírica, propusemos uma avaliação estatística dos experimentos foto-lixiviantes, o que pode não só elucidar os mecanismos de ação da luz nos processos de lixiviação e biolixiviação da calcopirita, como também pode fornecer respostas valiosas no desenvolvimento de plantas industriais hidrometalúrgicas economicamente viáveis de extração de cobre proveniente de minério calcopirítico.

A próxima seção discorre sobre a ferramenta estatística escolhida para nortear o trabalho, no caso, a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

1.4. METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é muito útil por ser uma técnica com foco na otimização de processos e que permite identificar a reposta à

variação de diversos parâmetros independentes entre si. Utilizar esta metodologia permitirá uma avaliação da magnitude com que cada parâmetro, no caso comprimento de onda e intensidade da luz, interfere nos processos. Entretanto, quando se deseja otimizar um processo utilizando a MSR sem saber onde o ponto de ótimo se situa, é necessário realizar uma modelagem inicial (Neto, Scarmino e Bruns, 2001; Montgomery, 2012).

A modelagem inicial consiste na seleção de níveis de máximo e mínimo, geralmente representados como níveis +1 e –1, respectivamente, para os fatores selecionados, sendo que o valor médio entre os valores de mínimo e máximo é codificado como nível 0. No caso, os fatores correspondem aos parâmetros independentes a serem testados. Após a seleção, é feito um planejamento fatorial de dois níveis (2^2) com ponto central, admitindo que a resposta será uma função linear para cada um dos fatores. Os experimentos são conduzidos e os dados gerados no processo são tratados e utilizados na construção de uma representação em três dimensões. Caso a equação linear obtida descreva o modelo de forma adequada, a superfície gerada será similar a uma “rampa”, sendo visível a inclinação do plano gerado e, portanto, o caminho que se deve tomar para que seja obtida a maior ou menor resposta possível. Se a superfície gerada não for descrita de maneira adequada por uma equação linear, é possível que já se esteja na região de ótimo da superfície, portanto utilizam-se outros modelos, como um modelo quadrático, a fim de identificar se há uma curvatura clara que possui um ponto de máximo ou mínimo (Neto, Scarmino e Bruns, 2001; Montgomery, 2012).

Após encontrar o caminho de máxima ou mínima inclinação, novas condições experimentais seguindo a direção selecionada são traçadas, utilizando a equação da reta obtida durante a modelagem. Os experimentos são conduzidos, crescendo ou diminuindo os parâmetros em questão, até que um modelo linear não se adeque mais aos dados experimentais, isso geralmente ocorre quando há uma inversão no avanço da superfície, seja quando a resposta era crescente e passa a ser decrescente, seja quando ocorre o oposto. Isso indica uma inflexão na superfície de resposta, demonstrando que se está na região em que se encontra um ponto de máximo, de mínimo, ou ainda um ponto de “sela” (Neto, Scarmino e Bruns, 2001; Montgomery, 2012).

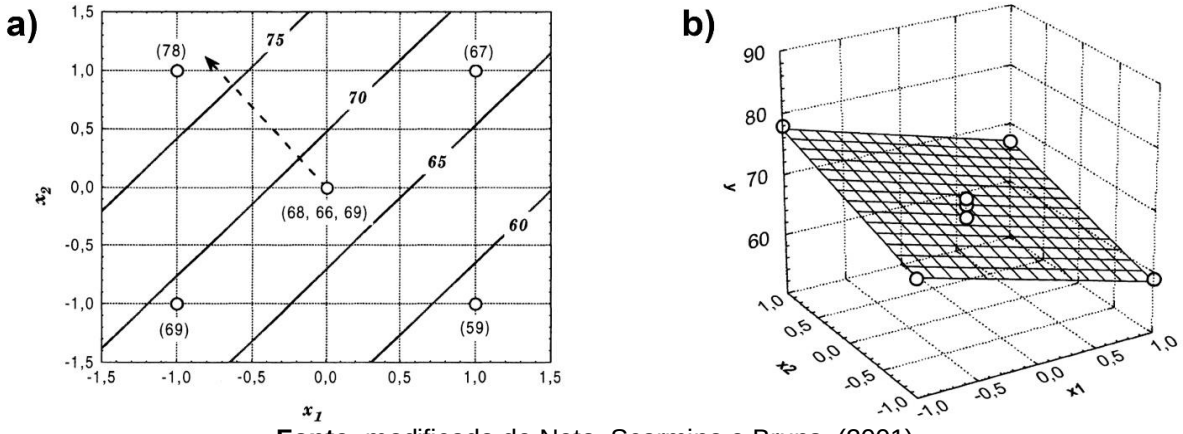
Ao estabelecer essa região, um novo planejamento é feito para caracterizar a superfície de resposta, ou seja, explorar de maneira mais minuciosa a área próxima

ao ponto de inflexão de interesse. O novo planejamento deve permitir que a região a ser explorada seja consistente e tenha um contorno estável, o que se pode chamar de rotabilidade. O modo mais fácil de se obter esta rotabilidade é garantir que as coordenadas a serem adotadas no planejamento estejam equidistantes à origem (coordenada 0,0) do plano. Dentro da MRS, muitas são as técnicas que cumprem essa exigência, tais como a CCD (*Central Composite Design*, ou Planejamento Composto Central), BBD (*Box-Behnken Design*, ou Planejamento Box-Behnken), Planejamento Híbrido, Planejamento Equirradial, entre outros (Montgomery, 2012).

Segundo Neto, Scarmino e Bruns (2001) e Montgomery (2012), a modelagem inicial é o primeiro passo para se estabelecer as relações e parâmetros entre variáveis que possivelmente estejam relacionadas em um experimento.

Para realizar a modelagem inicial, basta montar um planejamento fatorial de dois níveis com ponto central, conduzir os experimentos de acordo com o planejamento e plotar os dados em três dimensões, sendo a resposta os valores obtidos para a variável de maior interesse, no caso, a extração de cobre, em % de massa. O objetivo é avaliar se na região investigada há a presença de curvatura e como essa curvatura se manifesta. Na modelagem inicial, o que normalmente se espera é que a região investigada não esteja dentro dos parâmetros de otimização de experimento, logo a superfície gerada será uma “rampa”, que indicará que caminho seguir para maximizar ou minimizar a resposta desejada, como é demonstrado na **Figura 6**.

Figura 6 – Exemplos de curvas de nível (a) e superfície de resposta (b) obtidos na modelagem inicial de um processo hipotético. É possível observar como a superfície gerada se assemelha a uma “rampa” que indica claramente como os parâmetros (X_1 e X_2) devem ser alterados a fim de maximizar ou minimizar a resposta (y).



Fonte: modificado de Neto, Scarmino e Bruns, (2001).

Como não existem, até o presente momento, estudos que tenham avaliado como o comprimento de onda e a intensidade da luz se relacionam com a extração de cobre na lixiviação da calcopirita, este estudo aplicará a metodologia de modelagem inicial para avaliar se a interação destes fatores é relevante para a solubilização da calcopirita e se a superfície gerada apresenta curvatura, ou se assemelha a uma rampa.

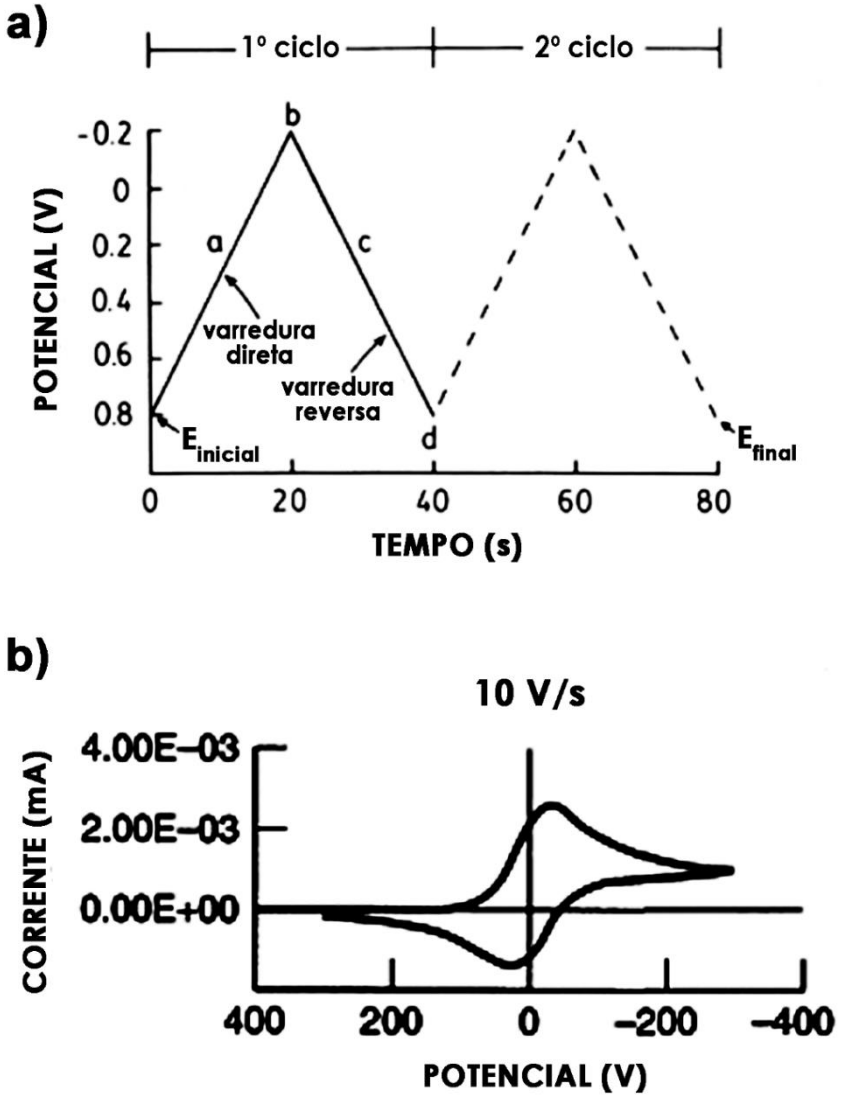
Além da MSR, outra técnica que será utilizada, pela sua importância no monitoramento de processos eletroquímicos, é a de Voltametria Cíclica (*Cyclic Voltammetry*), popularmente conhecida como CV. A próxima seção aborda as principais características da técnica.

1.5. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS (CVs)

As voltametrias são definidas como os métodos eletroanalíticos em que uma diferença de potencial controlada é aplicada a um eletrodo de trabalho em contato com uma solução eletrolítica estática, tendo como base um eletrodo de referência mergulhado nesta mesma solução (Kissinger e Heineman, 1983; Pacheco *et al*., 2013). A partir da variação do potencial aplicado com o tempo, a mudança na corrente do sistema pode fornecer informações tanto quali quanto quatitativamente importantes sobre as espécies químicas que estão sendo geradas (Kissinger e Heineman, 1983; Aleixo, 2003).

Na Voltametria Cíclica (*Cyclic Voltammetry*, ou CVs), a variação do potencial constante aplicado em função do tempo, chamada de velocidade de varredura, segue a forma de uma onda triangular, ou seja, o potencial aplicado, após atingir um valor específico escolhido para a análise denominado potencial de inversão, é invertido, até atingir o potencial inicial (Bard e Faulkner, 2001; Arena, 2007). Um potenciostato controla o potencial aplicado, enquanto a corrente no eletrodo de trabalho é medida e registrada. A cada onda triangular gerada pelo potencial em função do tempo, é dito que um ciclo da voltametria foi concluído (Kissinger e Heineman, 1983; Bard e Faulkner, 2001; Arena, 2007; Pacheco *et al*., 2013). O conceito de ciclos voltamétricos é ilustrado na **Figura 7**.

Figura 7 – Exemplos para ilustrar o conceito de voltametria cíclica. Em a) temos a variação do potencial com o tempo, gerando ondas triangulares a cada ciclo voltam ético. Em b) temos o voltamograma de um processo genérico reversível em que a velocidade de varredura é de 10 V/s.



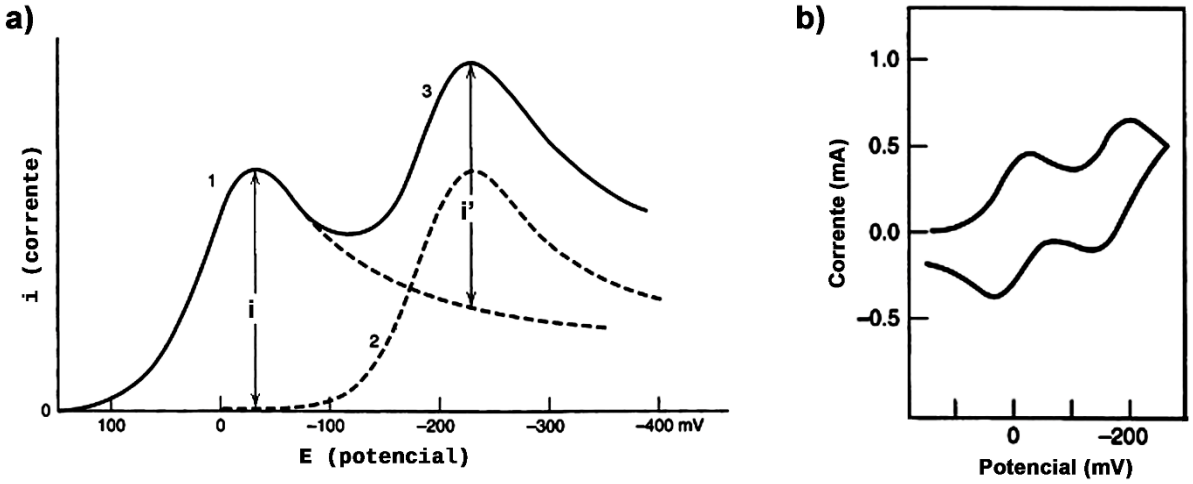
Fonte: Modificado de Kissinger e Heineman (1983) e Bard e Faulkner (2001).

Quando a varredura é feita no sentido crescente do potencial, as espécies reduzidas estão sendo oxidadas, o processo é anódico e o pico do gráfico corresponde a maior corrente registrada pelo sistema, sendo este o máximo anódico do voltamograma. O contrário ocorre no sentido decrescente de potencial, sendo este o processo catódico. A varredura direta pode ser feita no sentido crescente ou decrescente do potencial, mas a varredura reversa é feita sempre no sentido inverso ao da varredura direta (Kissinger e Heineman, 1983; Bard e Faulkner, 2001).

A variação da corrente medida está relacionada de maneira proporcional à concentração das espécies que sofrem oxidação ou redução. Logo, a CV é uma técnica muito útil na proposição de mecanismos de reação onde há reações de

oxidação e redução (Arena, 2007; Pacheco *et al*., 2013). Em sistemas mais complexos, onde temos mais de uma espécie sendo reduzidas em etapas subsequentes, por exemplo, dois ou mais picos de corrente podem aparecer nos voltamogramas. Em casos assim, é importante ter em mente que as ondas se somam, fazendo que mais de um pico apareça em cada varredura do voltamograma, (Bard e Faulkner, 2001; Pacheco *et al*., 2013) dando a ele uma cara de “montanha russa”. A **Figura 8** apresenta o comportamento somatório das ondas e um exemplo de um voltamograma com dois picos anódicos e catódicos.

Figura 8 – Exemplos de voltamogramas de um sistema reversível composto por duas etapas. Ampliação mostrando os dois picos, cada um relacionado à oxidação de uma espécie (a) e o voltamograma completo (b), com os dois picos presentes na varredura direta e reversa.



Fonte: modificado de Bard e Faulkner (2001).

Na **Figura 8.a**, a curva identificada como o número 1 representa a corrente da primeira oxidação do processo. A curva tracejada, marcada com o número 2, representa a corrente da segunda oxidação, onde outra espécie está sendo oxidada. Porém, a segunda curva se sobrepõe à primeira, resultando na curva identificada com o número 3, que é a que de fato aparece no voltamograma. A corrente identificada como i é a corrente de pico da primeira oxidação, já i’ representa a corrente de pico da segunda oxidação, e tem como linha de base o prolongamento da curva 1. O voltamograma completo (**Figura 8.b**) acaba por ter 2 picos em cada varredura do ciclo voltamétrico, cada pico associado à uma etapa de oxidação ou redução.

Essa relação entre as etapas ou reações que estão ocorrendo na interface entre o eletrodo e a solução, é o que faz da CV uma técnica adequada na proposição e avaliação de mecanismos de reações redox, como a dissolução de sulfetos minerais (Arena, 2007).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Utilizando as medidas de parâmetros pré-estabelecidos pelo grupo de pesquisa e ferramentas quimiométricas, como Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), objetiva-se avaliar o efeito de diferentes comprimentos de ondas e intensidade de radiação eletromagnética no processo de foto-lixiviação da calcopirita a fim de obter as variáveis que possibilitem a melhor extração de cobre.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter fontes de iluminação que permitam variar comprimento de onda e intensidade da luz e que possam ser condicionadas nas mesas agitadoras;
- Determinar os comprimentos de onda e intensidade de luz a serem utilizados;
- Realizar experimentos de foto-lixiviação a 30°C, variando o comprimento de onda e intensidade da luz a cada novo ensaio;
- Amostrar periodicamente os experimentos para monitorar os parâmetros estabelecidos: concentrações de cobre, ferro total, Fe^{2+}, pH e Eh (potencial de solução, eletrodo de platina com referência $Ag\,|\,AgCl\,|\,KCl_{3M}$);
- Através dos dados obtidos, gerar uma superfície de resposta de extração de cobre em função do comprimento de onda e intensidade da luz;
- Realizar Voltametrias Cíclicas da calcopirita em meio lixiviante e sob diferentes condições de iluminação, para avaliar o efeito de diferentes comprimentos de onda e intensidade da luz nos picos catódicos e anódicos dos experimentos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. CALCOPIRITA

O concentrado calcopirítico utilizado foi fornecido pela Vale S.A. A caracterização do minério foi feita através da técnica de Avaliação Quantitativa de Materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (*Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy*, QEMSCAN) (**Tabela 1**). As

concentrações de cobre, ferro e enxofre foram determinadas por digestão multiácida e análise em espectrofotômetro de emissão óptica (ICP OES) e estão na **Tabela 2**.

Tabela 1 – Teor de mineral presente na amostra. *Caulinita, moscovita, ilmenita, titanita, granada.

MINERAL	MASSA (%)
Calcopirita	86,3
Quartzo	4,5
Covelita	2,6
Anfibólios	2,5
Pirita	1,5
Feldspato	0,3
Clorita	0,3
Biotita	0,2
Talco	0,2
Epidoto	0,2
Carbonatos	0,2
Magnetita	0,2
Escapolita	0,1
Apatita	0,1
Outros minerais*	0,7

Fonte: Vale S.A.

Tabela 2 – Composição elementar do minério. ** A maior quantidade de Cobre provém dos outros minerais do metal presentes na amostra.

ELEMENTO	MASSA (%)**
Cu	29,95
Fe	27,23
S	28,45
Outros elementos	14,37

Fonte: Vale S.A.

3.2. ILUMINAÇÃO

Para fornecer as luzes necessárias para os experimentos foram utilizados refletores de LED (*Light Emitting Diode*) de 50 W de potência, IP 66, marca Arco Iris

LED, modelo MicroLED SMD Slim, com fita de LEDs para variação nas cores azul, verde e vermelho.

Os refletores foram testados e seus valores de intensidade e comprimento de onda, ou lambda (λ), foram determinados. A intensidade foi medida com luxímetro digital, marca Minipa, modelo MLM-1011. Como a intensidade da luz depende da distância a que o objeto se encontra da fonte de luz, foram realizadas medidas com o detector do luxímetro a distâncias de 5, 10, 15, 20 e 25 cm do refletor (**Anexo A**). Além disso, os LEDs apresentavam 5 diferentes graus de iluminação, a intensidade foi medida em cada um desses graus, para cada uma das distâncias. Os comprimentos de onda foram determinados utilizando um espectrômetro da marca Ocean Optics, modelo HR2000+ES.

Os refletores foram instalados em uma mesa agitadora, na posição e distância adequadas para garantir as iluminações necessárias durante os experimentos de foto-lixiviação.

3.3. ENSAIOS DE FOTO-LIXIVIAÇÃO

Utilizou-se o software Design-Expert, para gerar o planejamento fatorial de dois níveis, estabelecendo a extração de cobre em porcentagem de massa como resposta e o comprimento de onda em nanômetros e a intensidade da luz em lux como os fatores. Os comprimentos de onda estudados estão dentro da faixa do espectro visível (Crundwell, 2021), sendo o nível –1 igual a luz na cor azul (485 nm), o nível +1 igual a luz na cor vermelha (665 nm) e o nível 0 igual a luz na cor verde (575 nm).

Para a intensidade luminosa, as referências foram estudos que avaliaram o efeito da luz na biolixiviação da calcopirita. Zhou *et al*. (2015), variaram a intensidade luminosa em valores de 0, 3.500, 4.000, 6.000 e 8.500 lux, relatando um expressivo aumento na quantidade de cobre extraído na maior intensidade (8.500 lux). Por consequência, posteriores trabalhos utilizaram fontes de luz com intensidade em 8.500 lux (Yang *et al*., 2017; Yang *et al*., 2020; Yepsen, Yáñez e Mansilla, 2018; Zhou *et al*., 2015; Zhao *et al*., 2019; Zhao *et al*., 2022). Como não foram encontrados estudos que avaliaram valores de intensidade luminosa superiores aos 8.500 lux, não é possível determinar se este valor é o que permite a maior extração possível de cobre.

Com o intuito de suplantar as intensidades luminosas já estudadas, mesmo que estas tenham sido aplicadas apenas com a luz branca, a intensidade máxima para

este estudo foi selecionada para 10.000 lux. Portanto, os níveis de iluminação para o planejamento experimental foram –1 igual a 4.000 lux, o nível +1 igual a 10.000 lux e o nível 0 igual à 7.000 lux.

A **Tabela 3** apresenta o planejamento gerado pelo programa.

Tabela 3 – Planejamento experimental atualizado.

Ordem	Fator A Comprimento de onda (nm)	Fator B Intensidade (lux)
1	485	4.000
2	665	4.000
3	485	10.000
4	665	10.000
5	575	7.000
6	575	7.000
7	575	7.000

Fonte: elaborado pelo autor.

Para o planejamento fatorial de dois níveis, apenas o ponto central é tratado em triplicata, porém, como há a intenção de avaliar outros parâmetros, todas as condições escolhidas serão feitas em triplicata. Para os pontos sem replicação no planejamento experimental, a resposta a ser colocada será a média das triplicatas da condição.

Foram utilizados íons de ferro para gerar par redox em solução (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Para avaliar como os fatores afetavam também a variação de concentração dessas espécies, os experimentos foram feitos iniciando com uma concentração fixa de íons, tanto férricos como ferrosos. Como para cada íon foi aplicado o planejamento experimental mostrado na **Tabela 3**, somam-se dez condições experimentais a serem realizadas. Acrescenta-se a esse valor os controles sem iluminação para cada íon de ferro e um controle no escuro sem a presença de ferro, totalizando treze condições experimentais. As **Tabelas 4** e **5** apresentam as condições e suas descrições.

Tabela 4 – Descrição das condições experimentais. Condições iniciadas com **Fe^{2+}** (200 mmol/L).

CONDIÇÃO	FRASCOS	DESCRIÇÃO
A	A – 01	Luz vermelha 10.000 lux
	A – 02	
	A – 03	
B	B – 04	Luz vermelha 4.000 lux
	B – 05	
	B – 06	
C	C – 07	Luz verde 7.000 lux
	C – 08	
	C – 09	
D	D – 10	Luz azul 10.000 lux
	D – 11	
	D – 12	
E	E – 13	Luz azul 4.000 lux
	E – 14	
	E – 15	
F	F – 16	Escuro
	F – 17	
	F – 18	
M	M – 37	CTRL (Escuro e sem ferro)
	M – 38	
	M – 39	

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Descrição das condições experimentais. Condições iniciadas com **Fe^{3+}** (200 mmol/L).

CONDIÇÃO	FRASCOS	DESCRIÇÃO
G	G – 19	Luz vermelha 10.000 lux
	G – 20	
	G – 21	
H	H – 22	Luz vermelha 4.000 lux
	H – 23	
	H – 24	
I	I – 25	Luz verde 7.000 lux
	I – 26	
	I – 27	
J	J – 28	Luz azul 10.000 lux
	J – 29	
	J – 30	
K	K – 31	Luz azul 4.000 lux
	K – 32	
	K – 33	
L	L – 34	Escuro
	L – 35	
	L – 36	
M	M – 37	CTRL (Escuro e sem ferro)
	M – 38	
	M – 39	

Fonte: elaborado pelo autor.

Os experimentos foram realizados durante 65 dias em mesa agitadora orbital, mantendo fixas a densidade de polpa (2,5 %), temperatura (30 ºC), agitação (150 rpm) e pH inicial (≈2), tamanho dos frascos (erlenmeyers de 250 mL) e volume de trabalho (100 mL). Para simular uma condição biolixiviante, já que o intuito é, posteriormente, realizar experimentos de foto-biolixiviação, o meio proposto por Tuovinen e Kelly (1973) e adaptado segundo os trabalhos já realizados no grupo de pesquisa (Bevilaqua, 2014; Toledo, 2022; Ribeiro, 2023) foi utilizado como a solução lixiviante dos experimentos. Este meio consiste em uma solução de 0,5 g/L de cada um dos seguintes sais: $(NH_4)_2SO_4$, K_2HPO_4 e $MgSO_4.7H_2O$. Durante o processo foram coletadas amostras periódicas para monitorar vários parâmetros, o que será elucidado na Seção 3.5.

3.4. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS

As CVs foram realizadas utilizando eletrodo de pasta de carbono (*Carbon Paste Electrode*, CPE) como eletrodo de trabalho, eletrodo de prata/cloreto de prata ($Ag|AgCl|KCl_{3M}$) como referência e uma pequena haste de titânio platinizado como contra eletrodo. A pasta de carbono foi prepara misturando grafite em pó da marca Aldrich, material eletroativo (concentrado calcopirítico), Nujol (óleo mineral) e clorofórmio em uma placa de petri, a mistura era distribuída pela placa, com a intenção de deixar a massa homogênea e sem pontos de acúmulo de material sólido. A placa era então deixada em repouso dentro de uma capela com a exaustão ligada, para que o clorofórmio secasse e sobrasse apenas a pasta contendo o grafite, a calcopirita e o óleo mineral. As quantidades utilizadas de cada material estão na **Tabela 6**.

Tabela 6 – Quantidade dos materiais presentes na confecção da pasta do eletrodo de trabalho (CPE).

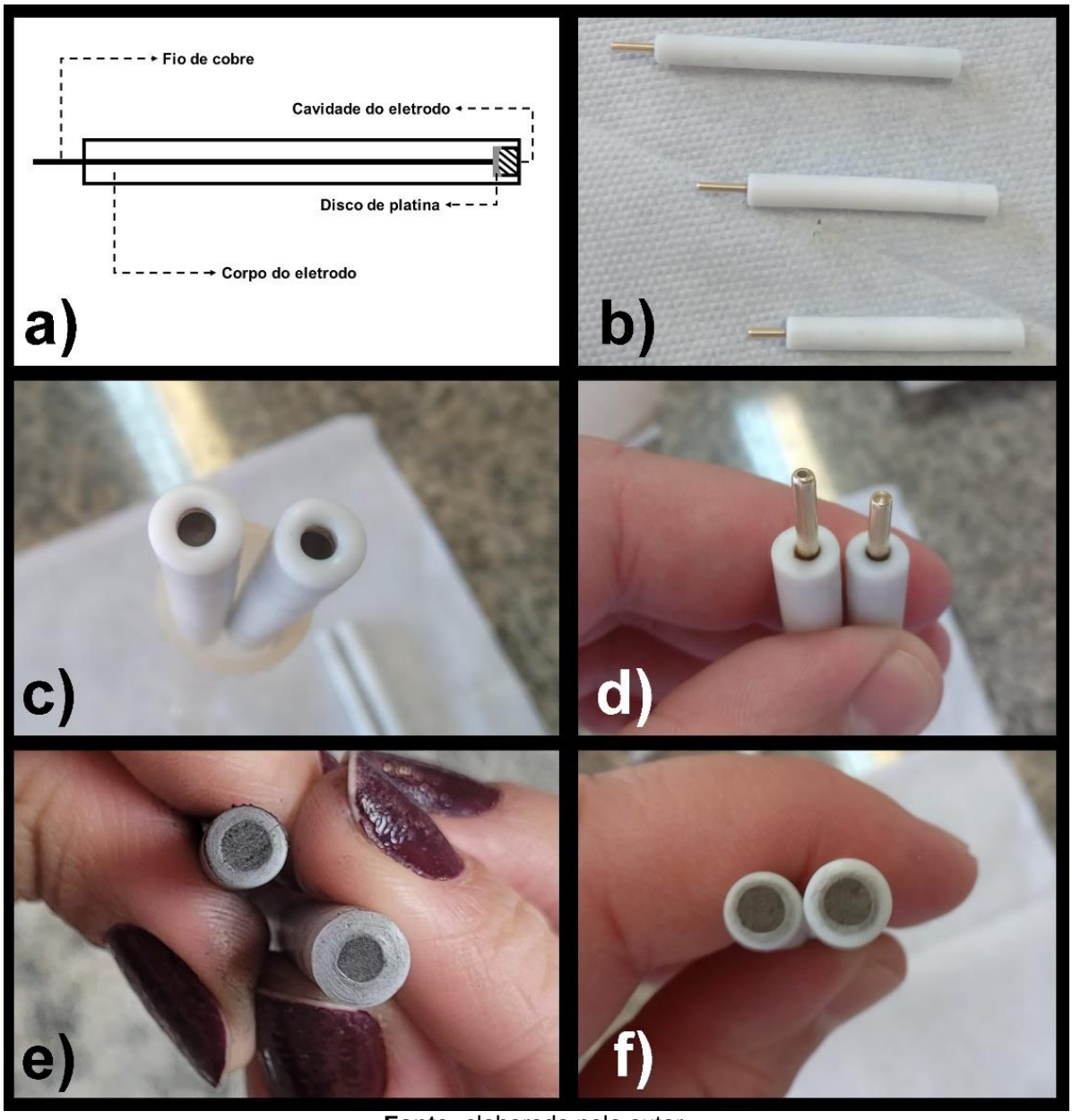
Material	Quantidade
Grafite	0,4 g
Calcopirita	0,1 g
Nujol (óleo mineral)	2 gotas
Clorofórmio	2,5 mL

Fonte: elaborado pelo autor.

Em uma das pontas de cada eletrodo, uma pequena concavidade, cujo fundo entra em contato com um disco de platina de área geométrica de 7,54 mm^2, foi preenchida com a pasta de carbono. O disco é conectado e um fio condutor, que passa

por todo o interior do eletrodo, até a extremidade seguinte. A **Figura 9** apresenta um esquema dos eletrodos, junto com fotos deles antes e depois das CVs.

Figura 9 – Eletrodos CPE. Esquema de eletrodo (a). Foto corpo dos eletrodos (b). Cavidade dos eletrodos (c). Terminal para conexão dos eletrodos (d). Eletrodos preenchidos com pasta de carbono (pré-CV) (e). Eletrodos preenchidos com pasta de carbono (pós-CV) (f).



Fonte: elaborado pelo autor.

Para realizar as CVs, foram preparados 5 eletrodos, idênticos entre si, porém, ao serem produzidos os voltamogramas, a superfície desses eletrodos seria iluminada de diferentes formas para cada um dos eletrodos. Nesses experimentos, como fonte de iluminação foram utilizados equipamentos de laser colimado, de diferentes cores e potencias. Na **Tabela 7** são apresentadas as principais características desses lasers.

Tabela 7 – Características dos lasers que iluminaram os eletrodos nas CVs.

Cor da luz	λ (nm)	Potência (mW)	Marca	Modelo
Azul	405	100	Easytronics	M-16A405-100-L
Verde	515	30		M-16A515-30-LS
Vermelho	650	10		SYD1230
Vermelho	650	100		-

Fonte: elaborado pelo autor.

A solução eletrolítica utilizada em todas as CVs foi o mesmo meio T&K dos ensaios de foto-lixiviação, já descrito anteriormente. As CVs foram realizadas usando um Potenciostato/Galvanostato ECOCHEMIE 302N da marca Autolab. O equipamento mediu o potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potencial*, OCP) do sistema, com o eletrodo já sendo iluminado. As varreduras foram feitas partindo do OCP, indo para 1,0 V, então até – 0,8 V e voltando novamente para o OCP, com velocidade de varredura de 1 mV/s, por duas vezes, ou seja, dois ciclos voltamétricos.

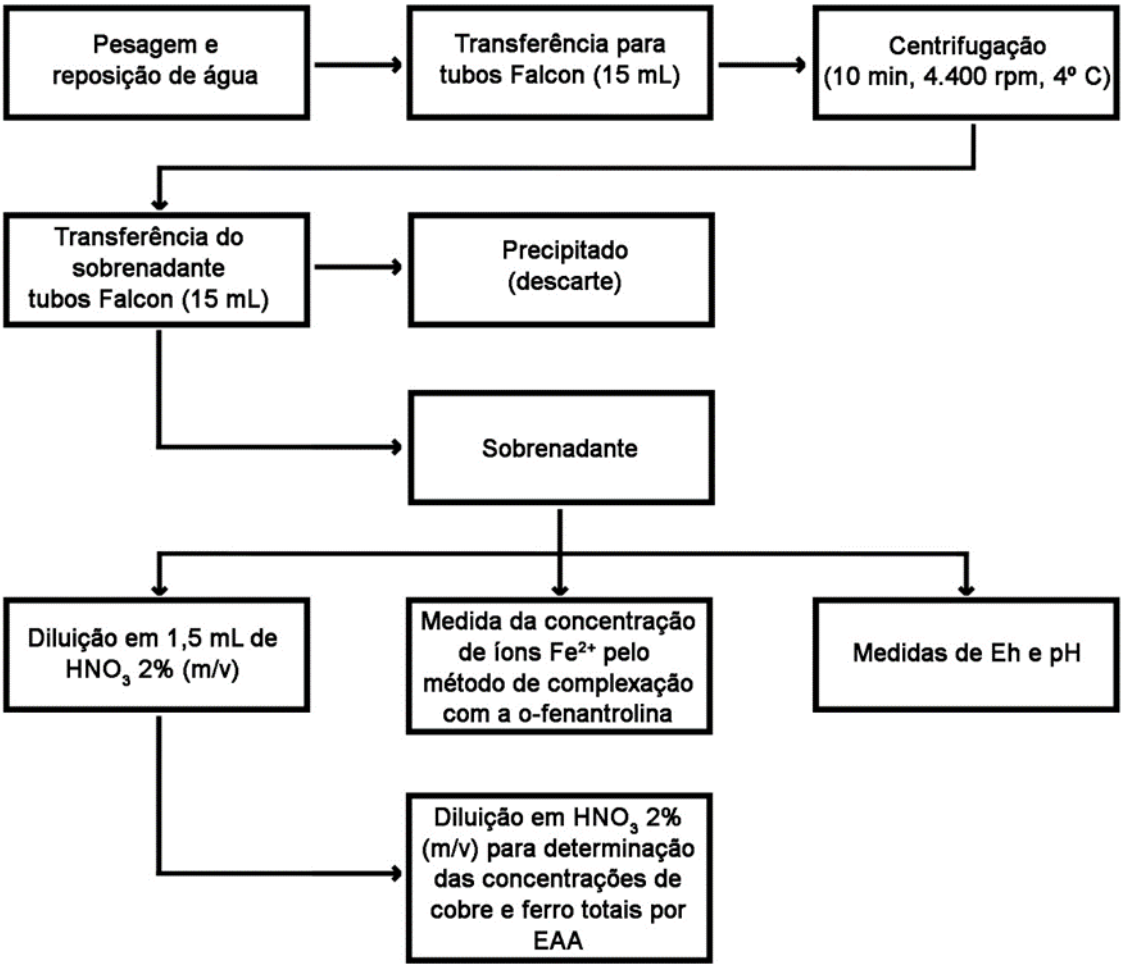
3.5. METODOLOGIA ANALÍTICA

Durante os ensaios de foto-lixiviação foi realizada a coleta periódica de amostras homogêneas para análise das concentrações de íons de cobre e ferro total em solução, Fe^{2+}, pH e potencial redox dos pares iônicos em solução (potencial de solução ou Eh). As amostragens foram feitas nos dias 0, 3, 7, 14, 21, 28, 35, 45, 55 e 65 de experimento.

As concentrações de íons de cobre e ferro totais foram medidas utilizando Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), empregando espectrômetros da marca Varian Spectra, modelo A50 e Agilent Technologies 200 Series AA. As concentrações de Fe^{2+} foram medidas através do método espectrométrico utilizando como reagente a o-fenantrolina (Skoog *et al*., 2006). Medidas de Eh foram realizadas por um potenciômetro, usando eletrodo de platina com eletrodo de referência de $Ag\,|\,AgCl\,|\,KCl_{3M}$. Medidas de pH foram realizadas utilizando eletrodo de vidro.

O processo de amostragem é descrito na **Figura 10**.

Figura 10 – Fluxograma da amostragem realizada periodicamente nos ensaios de foto-lixiviação.



Fonte: elaborado pelo autor.

O 65º dia marcou o encerramento dos experimentos. Neste dia, a amostragem foi feita, todo o sólido sobressalente foi separado da solução por centrifugação, a solução foi devidamente descartada e o sólido foi seco, lavado por cinco vezes com água deionizada e guardado em atmosfera de argônio, para posterior análise por Difratometria de Raios-X (DRX).

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 Cu Kα, na faixa de 2θ de 4º a 120º, com passo tamanho de 0,05º e tempo de contagem de 2s. Os dados foram tratados e expressos utilizando o programa SmartLab Studio II.

4 RESULTADOS

Os resultados serão apresentados conforme as análises feitas nos experimentos, portanto serão divididos em: resultados dos ensaios foto-lixiviantes, CVs e DRX.

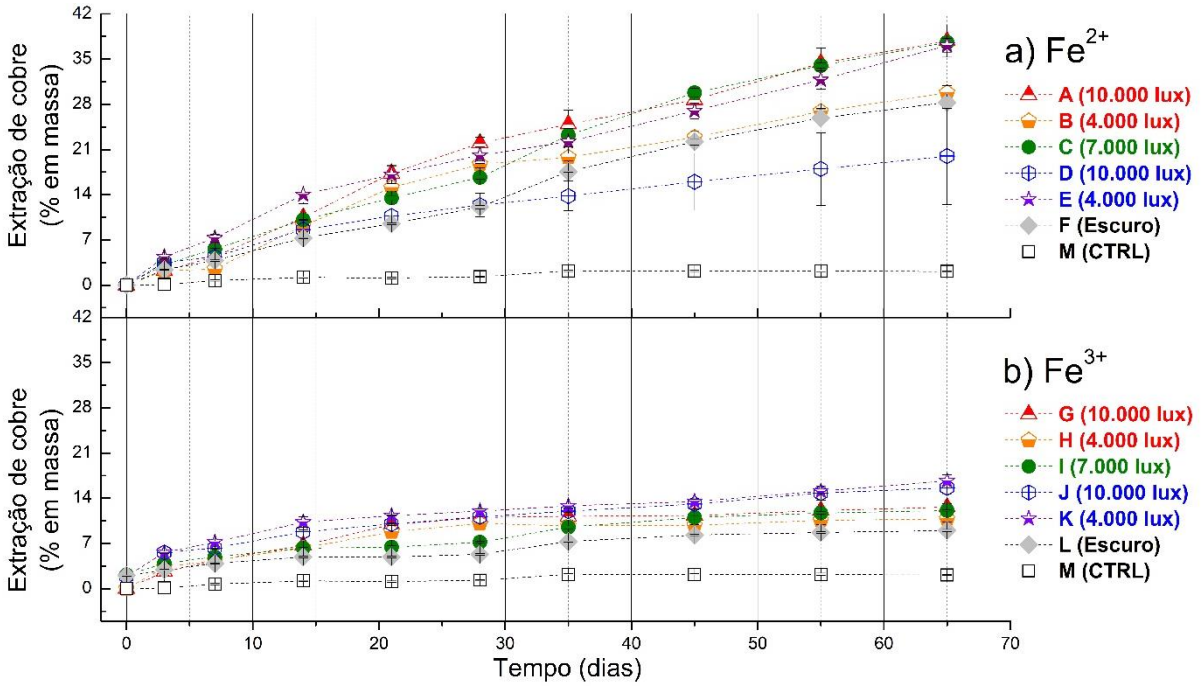
4.1. EXPERIMENTOS DE FOTO-LIXIVIAÇÃO

Aqui, separaremos uma seção para cada parâmetro monitorado durante os experimentos de foto-lixiviação: porcentagem de extração de cobre, pH, Eh e concentrações de ferro total e Fe^{2+}. Como a extração de cobre foi escolhida como a resposta a ser acompanhada na MSR, os mapas de contorno e superfícies de resposta obtidas serão apresentados na seção correspondente à extração de cobre.

4.1.1. Extração de cobre e superfícies de resposta

A variação da concentração total de íons cobre em solução é apresentada na **Figura 11**.

Figura 11 – Extração de cobre (% em massa) em função do tempo. a) Experimentos iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Experimentos iniciados com Fe^{3+} e controle. As cores indicam o comprimento de onda da luz (preto: escuro, azul: 485 nm, verde: 575 nm: vermelho: 665 nm) e as intensidades da luz estão descritas na legenda.



Fonte: elaborado pelo autor.

A lixiviação redutiva da calcopirita (**Figura 11.a**) apresentou maiores resultados de porcentagem de extração de cobre do que a lixiviação oxidativa (**Figura 11.b**). Isso pode ser explicado pela natureza semicondutora tipo-n da calcopirita, como foi proposto por Crundwell (2021) e Toledo (2022), a lixiviação redutiva ocorre quando elétrons são inseridos em bandas correspondentes a orbitais anti-ligantes de ferro e enxofre, o que leva a quebra de ligações e consequente solubilização da calcopirita.

Como mostra a **Figura 11.a**, até o dia 35, todas as condições com irradiação, exceto D tiveram maiores extrações do que no escuro. Ao final do experimento, todas, exceto as condições B e D tiveram maiores extrações do que no escuro, sendo a extração obtida em B estatisticamente igual ao obtido no escuro. As extrações de cobre foram maiores nas condições A (luz vermelha, 10 mil lux), C (luz azul, 4 mil lux) e E (luz verde).

A **Tabela 8** mostra os resultados do último dia de experimento:

Tabela 8 – Extração de cobre em porcentagem de massa. Condições iniciadas com Fe^{2+}.

CONDIÇÃO	DESCRIÇÃO	EXTRAÇÃO DE COBRE (% em m/m)
A	**Luz vermelha 10.000 lux**	**37,8 ± 2,5**
B	**Luz vermelha 4.000 lux**	29,8 ± 1,1
C	**Luz verde 7.000 lux**	**37,6 ± 0,8**
D	**Luz azul 10.000 lux**	20,0 ± 7,5
E	**Luz azul 4.000 lux**	**37,1 ± 1,1**
F	**Escuro**	28,3 ± 0,9
M	**CTRL (sem ferro)**	2,1 ± 0,1

Fonte: elaborado pelo autor.

Para as condições iniciadas com íons férricos (**Figura 11.b**), todos os experimentos iluminados apresentaram maiores extrações quando comparados ao escuro, sem exceção. Como mostra a **Tabela 9**, a ordem de recuperação de cobre seguiu a seguinte ordem: J, K (luzes azuis) > G (luz vermelha, 10 mil lux), I (luz verde) > (luz vermelha, 4 mil lux) > (escuro).

Tabela 9 – Extração de cobre em porcentagem de massa. Condições iniciadas com **Fe^{3+}**.

CONDIÇÃO	DESCRIÇÃO	EXTRAÇÃO DE COBRE (% em m/m)
G	**Luz vermelha 10.000 lux**	12,6 ± 0,6
H	**Luz vermelha 4.000 lux**	10,8 ± 0,5
I	**Luz verde 7.000 lux**	12,1 ± 0,1
J	**Luz azul 10.000 lux**	**15,6 ± 1,0**
K	**Luz azul 4.000 lux**	**16,7 ± 0,9**
L	**Escuro**	9,0 ± 0,2
M	**CTRL (sem ferro)**	2,1 ± 0,1

Fonte: elaborado pelo autor.

Em todos os casos, as extrações obtidas foram maiores que o controle sem ferro, provando que o par redox desempenha um papel crucial na solubilização da calcopirita e que a luz propicia maiores extrações devido a excitação eletrônica. Isso é um argumento favorável à hipótese de que a refratariedade da calcopirita se deve, majoritariamente, às suas características semicondutoras, e não à formação de supostas espécies passivantes, como também defenderam outros trabalhos (Crundwell 2021; Crundwell, 2015; Crundwell et al. 2015, 2021; Jaegermann and Tributsch 1988; Lotter, Bradshaw, and Barnes 2016; McMillan, MacKinnon, and Dutrizac 1982; O'Connor and Eksteen 2020; Olvera, Rebolledo, and Asselin 2016; Osseo-Asare 1992; Tapera and Nikoloski 2019; Toledo et al. 2024, 2023).

Com os dados da **Figura 11** também foi possível calcular a constante de velocidade e a ordem de reação para a solubilização do cobre, em cada uma das condições. A **Tabela 10** mostra os cálculos para as condições iniciadas com Fe^{2+}.

Tabela 10 – Ordem de reação e constante de velocidade (k) dos ensaios de foto-lixiviação para condições iniciadas com **Fe^{2+}**.

CONDIÇÃO	DESCRIÇÃO	ORDEM DE REAÇÃO	k
A	**Luz vermelha 10.000 lux**	0	$7{,}03 * 10^{-4}$ mol*s^{-1}
B	**Luz vermelha 4.000 lux**	0	$5{,}60 * 10^{-4}$ mol*s^{-1}
C	**Luz verde 7.000 lux**	0	$6{,}85 * 10^{-4}$ mol*s^{-1}
D	**Luz azul 10.000 lux**	0	$3{,}25 * 10^{-4}$ mol*s^{-1}
E	**Luz azul 4.000 lux**	0	$6{,}43 * 10^{-4}$ mol*s^{-1}
F	**Escuro**	0	$5{,}27 * 10^{-4}$ mol*s^{-1}

Fonte: elaborado pelo autor.

As condições que apresentaram maior extração são também as com maior cinética, visto que todas as reações são de ordem 0, portanto, as constantes de velocidade são iguais à própria velocidade de reação. A condição com a menor cinética (D), foi também a única que apresentou extrações inferiores ao controle (condição F). Isto implica que, para condições iniciadas com Fe^{2+}, a presença da luz provavelmente não altera mecanismos de reação, mas pode modificar a cinética dos processos envolvidos.

A **Tabela 11** mostra os cálculos para as condições iniciadas com Fe^{3+}.

Tabela 11 – Ordem de reação e constante de velocidade (k) dos ensaios de foto-lixiviação para condições iniciadas com **Fe^{3+}**.

CONDIÇÃO	DESCRIÇÃO	ORDEM DE REAÇÃO	k
G	**Luz vermelha 10.000 lux**	1	0,295 s^{-1}
H	**Luz vermelha 4.000 lux**	1	0,772 s^{-1}
I	**Luz verde 7.000 lux**	1	0,143 s^{-1}
J	**Luz azul 10.000 lux**	0	$1{,}88 * 10^{-4}$ mol*s^{-1}
K	**Luz azul 4.000 lux**	0	$2{,}04 * 10^{-4}$ mol*s^{-1}
L	**Escuro**	0	$1{,}16 * 10^{-4}$ mol*s^{-1}

Fonte: elaborado pelo autor.

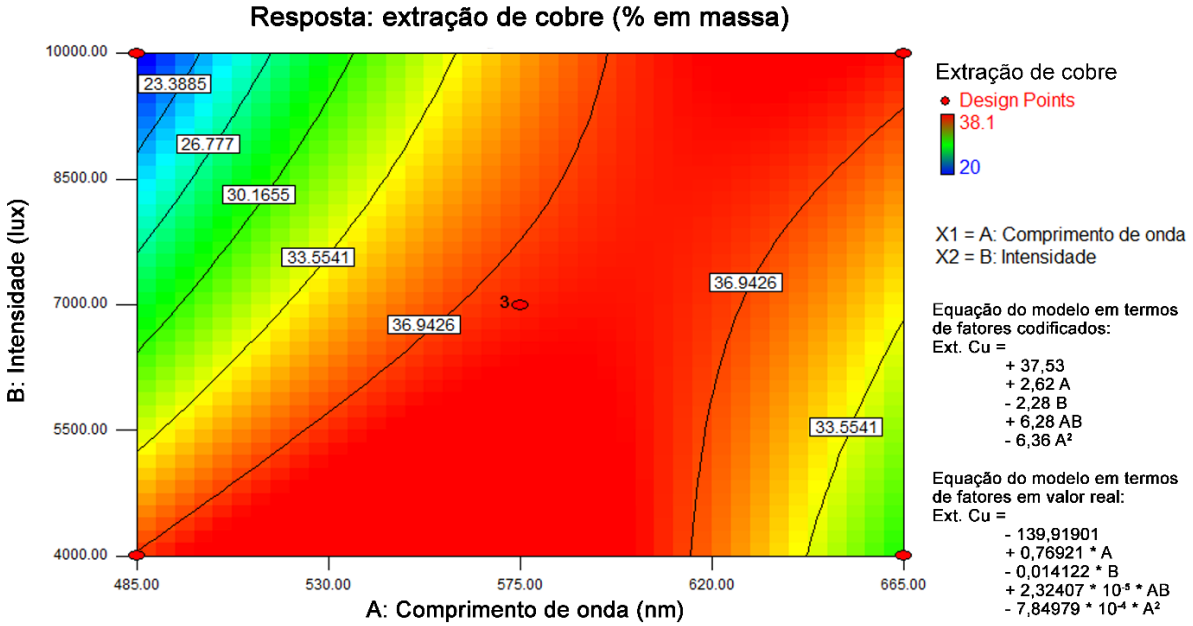
Embora não possamos comparar constantes de velocidade em diferentes ordens de reação, é possível observar que as condições iluminadas com ordem de reação igual à 1 (G, H e I) apresentaram menor extração que as condições iluminadas com reação de ordem 0 (J e K), mas maior extração em comparação ao controle (**Tabela 9**), que também apresenta ordem de reação igual à 0, o que possivelmente indica uma mudança ou no mecanismo da solubilização ou na etapa determinante da velocidade, em relação as condições com diferentes valores de ordem reacional.

É possível comparar as constantes de velocidade entre reações de mesma ordem. Nesse caso, observa-se que as constantes de velocidade para as condições com reação de 1ª ordem corroboram o que foi observado para os dados de extração (**Tabela 9**), com destaque para as diferentes de intensidade de luz vermelha, com a intensidade mais alta (10.000 lux) proporcionando maior extração (16,7%) e maior cinética, já que, para reação de ordem 1 a constante de velocidade está relacionada ao inverso da velocidade de reação, portanto, quanto maior for a cinética, menor será o valor da constante.

Para as condições com ordem de reação 0, aquelas que foram iluminadas pela luz azul apresentam cinética superior ao controle no escuro (**Tabela 11**) em proporção muito similar ao que foi observado para a extração (**Tabela 9**). A condição J apresentou + 72,5% para a extração e cinética 62,1% maior e a condição K com + 84,7% para extração e cinética 75,9% maior, ambas quando comparadas ao controle no escuro. Isso indica que, para a solubilização oxidativa da calcopirita, ou seja, condições iniciadas com Fe^{3+}, a presença da luz azul propicia os maiores valores de extração, porém, sem mudar os mecanismos de reação em relação ao controle, mas sim acelerando os processos que acontecem no meio.

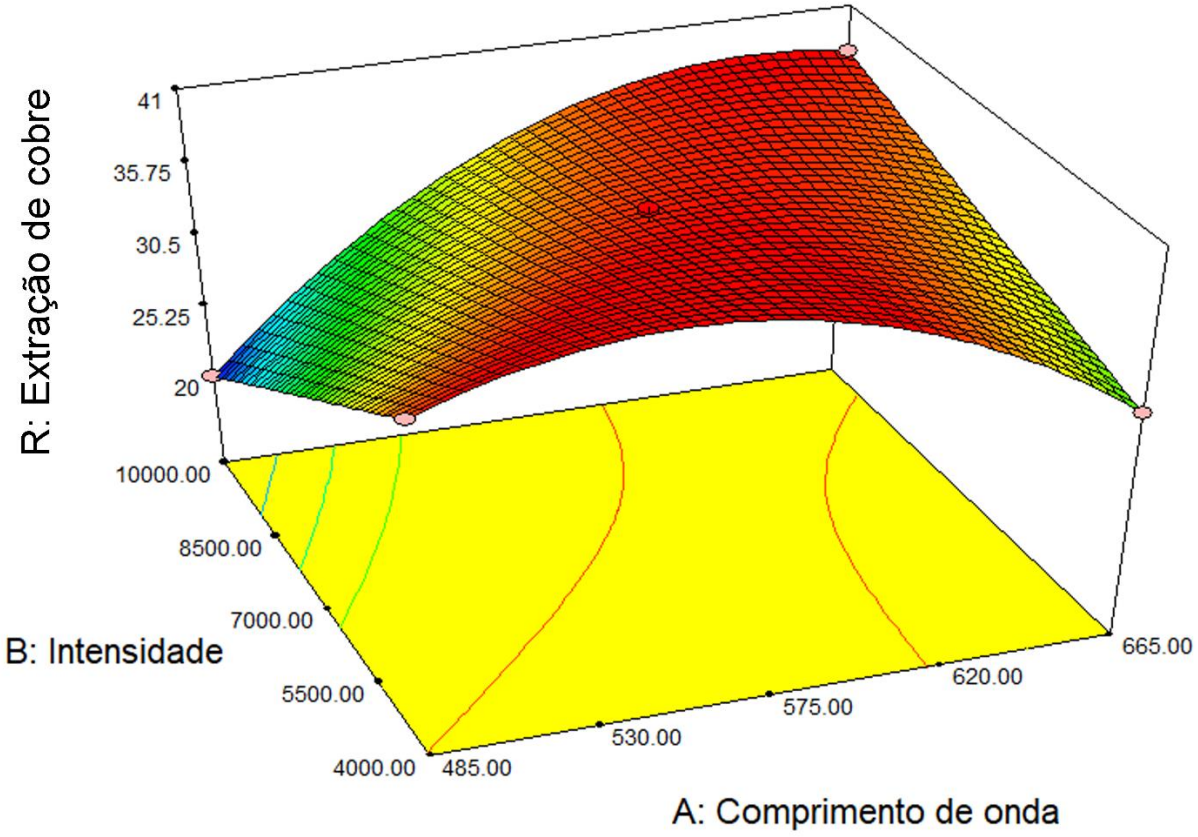
Com os resultados de extração foi possível produzir os mapas de contorno e gráficos tridimensionais das superfícies de respostas obtidas após 65 dias de ensaio. As **Figuras 12**, **13**, **14** e **15** apresentam estes resultados.

Figura 12 – Mapa de contorno da superfície gerada para condições iluminadas e iniciadas com Fe^{2+}. As cores da imagem indicam extração de cobre. A legenda expressa os valores para cada cor.



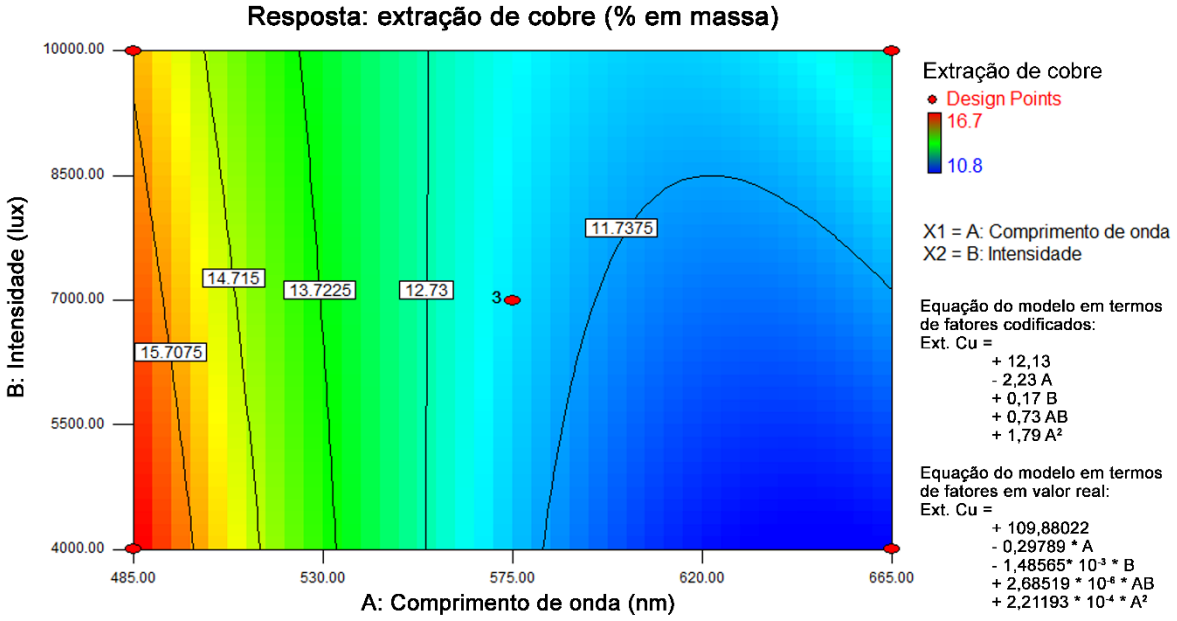
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 13 – Superfície de resposta gerada para condições iluminadas e iniciadas com Fe^{2+}. As cores da imagem indicam extração de cobre.



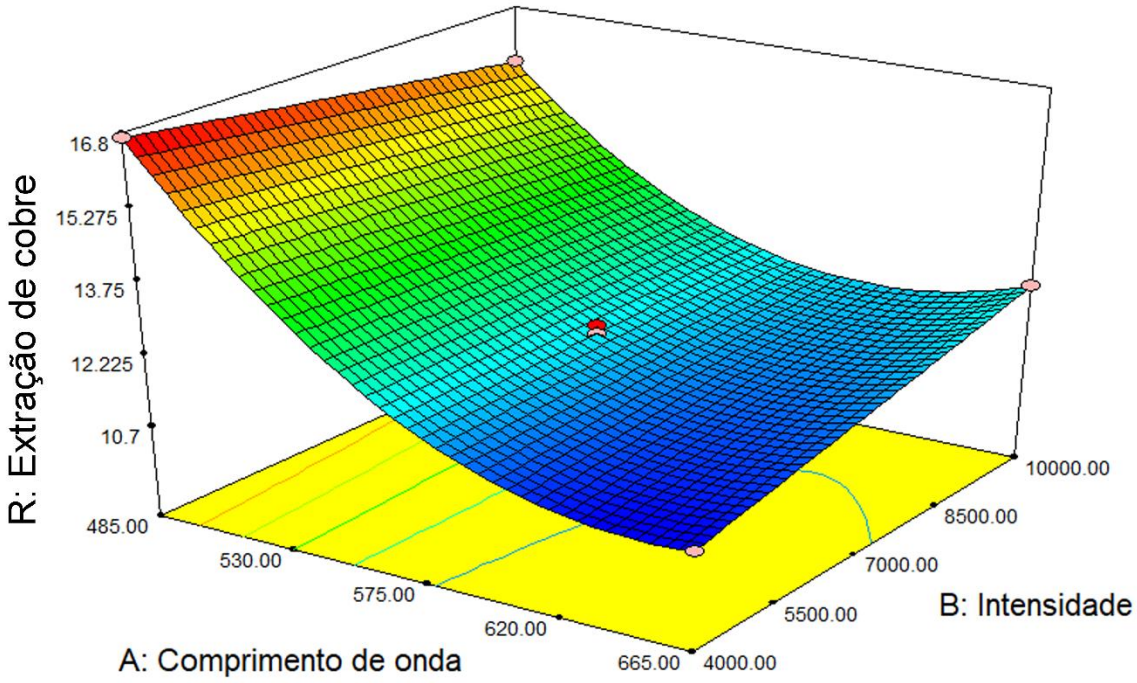
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 14 – Mapa de contorno da superfície gerada para condições iluminadas e iniciadas com Fe^{3+}. As cores da imagem indicam extração de cobre. A legenda expressa os valores para cada cor.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 15 – Superfície de resposta gerada para condições iluminadas e iniciadas com Fe^{3+}. As cores da imagem indicam extração de cobre.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na **Figura 13**, é nítido o surgimento de um ponto de “sela”, indicando que as maiores extrações podem ser obtidas em diferentes comprimentos de onda, desde que suas intensidades sejam adequadas. As condições que apresentaram maiores

extrações foram A (665 nm, 10 mil lux, 37,8 ± 2,5%), C (575 nm, 7 mil lux, 37,6 ± 0,8%) e E (485 nm, 4 mil lux, 37,1 ± 1,1%).

Para os experimentos iluminados e iniciados com Fe^{2+}, as extrações foram próximas (condição B, 29,8 + 1,1%) ou inferior (condição D, 20,0 + 7,5%) ao controle no escuro (28,3 + 0,9%). Essa informação é muito relevante, pois deixa claro que o comprimento de luz e sua intensidade interferem na extração e que, dentro do espectro visível, é muito provável que exista um ponto ou alguns pontos que permitam um máximo de extração.

É importante evidenciar que maiores intensidades de luz vermelha favoreceram a extração de cobre (Condição A), contudo, intensidades maiores de luz azul tiveram o efeito oposto (Condição D). Esse resultado sugere diferentes mecanismos envolvidos na foto-lixiviação da calcopirita na presença de íons Fe^{2+}, na qual elétrons dos pares redox podem ser injetados nos foto-buracos gerados na banda de valência, e os elétrons foto-excitados (sem a possibilidade de recombinar com os foto-buracos preenchidos) se movem para o interior da calcopirita, reduzindo-a (Toledo *et al*., 2024).

Por sua vez, as condições iluminadas iniciadas com Fe^{3+} apresentam, sem exceção, maiores extrações do que seu controle no escuro (**Figura 11** e **Tabela 9**). Considerando que a presença de íons férricos tende a solubilizar a calcopirita por via oxidativa, é possível argumentar que, como todas as condições iluminadas apresentaram maiores índices de extração, a luz é capaz de acelerar a cinética das reações de oxidação. Como as luzes da cor azul (485 nm) permitiram maiores extrações, isso indica que, para mecanismos oxidativos de solubilização da calcopirita, saltos dos elétrons para níveis mais externos de energia tendem a promover as reações que estão acontecendo, aumento a cinética de solubilização.

Crundwell (2021), Crundwell *et al*. (2021) e Toledo *et al*. (2024) propuseram modelos para a foto-(bio)lixiviação oxidativa da calcopirita, na qual elétrons foto-excitados poderiam ser mais facilmente capturados por espécies oxidantes, assim, os foto-buracos gerados se movem em direção à superfície do minério, oxidando a calcopirita, como mostram as **Equações 5** e **6** a seguir (Toledo *et al*., 2024):

$$Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + h^{+} \qquad \textbf{(5)}$$

$$CuFeS_s + 4h^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^{0} \qquad \textbf{(6)}$$

A presença de uma curvatura na **Figura 15** deixa claro que o comprimento da luz e sua intensidade é capaz de interferir no processo e reforça o argumento da importância das características de estado sólido da calcopirita. Porém, é possível observar que a curva não indica a presença de um ponto de máximo dentro da região explorada, diferente do que foi observado para as condições iniciadas com íons ferrosos. Portanto, é muito provável que condições de iluminação que permitam maiores extrações estejam fora da área explorada e, como neste caso se extraiu mais cobre utilizando luz azul, os pontos de maior extração podem ser encontrados em comprimentos de onda ainda menores que o do azul, caindo em regiões do visível próximas ao violeta (400 nm) ou até mesmo estando fora do visível, na região do ultravioleta (<400 nm). Como estes comprimentos de onda são danosos ao material genético, para ensaios de foto-biolixiviação não seria adequado explorar estas regiões do espectro na presença de microrganismos.

4.1.1.1. Modelos de superfície

Nas **Figuras 12** e **14** são apresentadas, junto com os mapas de contorno, as equações do modelo matemático gerado pelo software Design Expert para cada uma das superfícies geradas. A Análise de Variância (ou ANOVA) feita pelo programa prevê, no caso das condições iniciadas com Fe^{2+}, que o modelo é significativo, tendo coeficiente de determinação (R^2) = 0,9856 e valor F = 0,0096, o que indica uma probabilidade de 0,96% de erro devido ruídos. Para condições iniciadas com Fe^{3+}, R^2 = 0,9949 e valor F = 0,0034, indicando 0,34% de probabilidade de erro devido ruído.

Para as condições iniciadas com Fe^{2+}, o modelo é expresso pela **Equação 7**:

$$Ext.Cu = -139{,}91 + 0{,}77A - 0{,}014B + 2{,}32 * 10^{-5}AB - 7{,}85 * 10^{-4}A^2 \quad \textbf{(7)}$$

Para as condições iniciadas com Fe^{3+}, o modelo é expresso pela **Equação 8**:

$$Ext.Cu = 109{,}88 - 0{,}30A - 1{,}49 * 10^{-3}B + 2{,}69 * 10^{-6}AB + 2{,}21 * 10^{-4}A^2 \quad \textbf{(8)}$$

Sendo A o comprimento de onda em nanômetros e B a intensidade da luz em lux. Em ambos os casos a análise prevê que os fatores isolados, a interação entre eles e o quadrado do comprimento de onda são termos significativos e estão inseridos no modelo. Portanto, o comprimento de onda é o fator que apresenta maior impacto

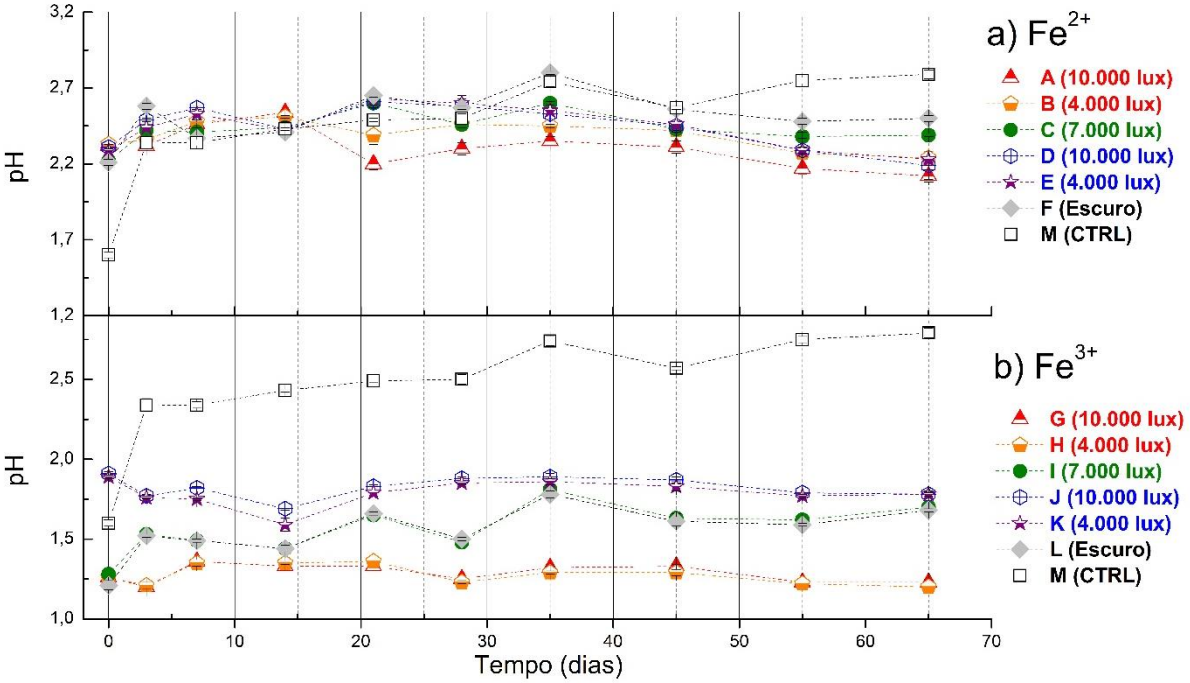
na extração do que a intensidade da luz. Como o comprimento de onda está associado à energia dos fótons que estão sendo emitidos e a intensidade está relacionada ao número de fótons atingindo a superfície do material, faz sentido que o comprimento de onda seja a variável mais relevante, uma vez que, para que as reações aconteçam, o mais importante é que os elétrons sejam promovidos à níveis de energia que os mantenham acessível ao par redox em solução. A quantidade de elétrons acessíveis pode intensificar ou amenizar os efeitos, porém apenas como consequência da promoção eletrônica.

A importância do comprimento de onda nestes modelos reforça o argumento da semicondução como fator crucial na dissolução da calcopirita, já que a promoção dos elétrons a níveis mais externos de energia gera uma alteração na cinética de solubilização, podendo até modificar os mecanismos que estão ocorrendo. Sobre mecanismos de reação, as CVs podem fornecer informações mais relevantes. Elas são debatidas na seção 4.2.

4.1.2. Variação de pH

Os dados sobre a variação do pH durante os experimentos foto-lixiviantes são apresentados na **Figura 16**.

Figura 16 – Variação do pH em função do tempo. a) Ensaios iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Ensaios iniciados com Fe^{3+} e controle. As cores indicam o comprimento de onda da luz (preto: escuro, azul: 485 nm, verde: 575 nm: vermelho: 665 nm) e as intensidades estão na legenda.



Fonte: elaborado pelo autor.

É possível observar que os experimentos contendo maiores concentrações de Fe^{3+} apresentam menores valores de pH. Isso ocorre devido a hidrólise de íons férricos (Córdoba *et al*., 2008; Klauber, 2008; Toledo, 2022), segundo a reação expressa na **Equação 9**:

$$M^+ + 3Fe^{3+} + 2(SO_4)^{2-} + 6H_2O \rightarrow MFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \qquad \textbf{(9)}$$

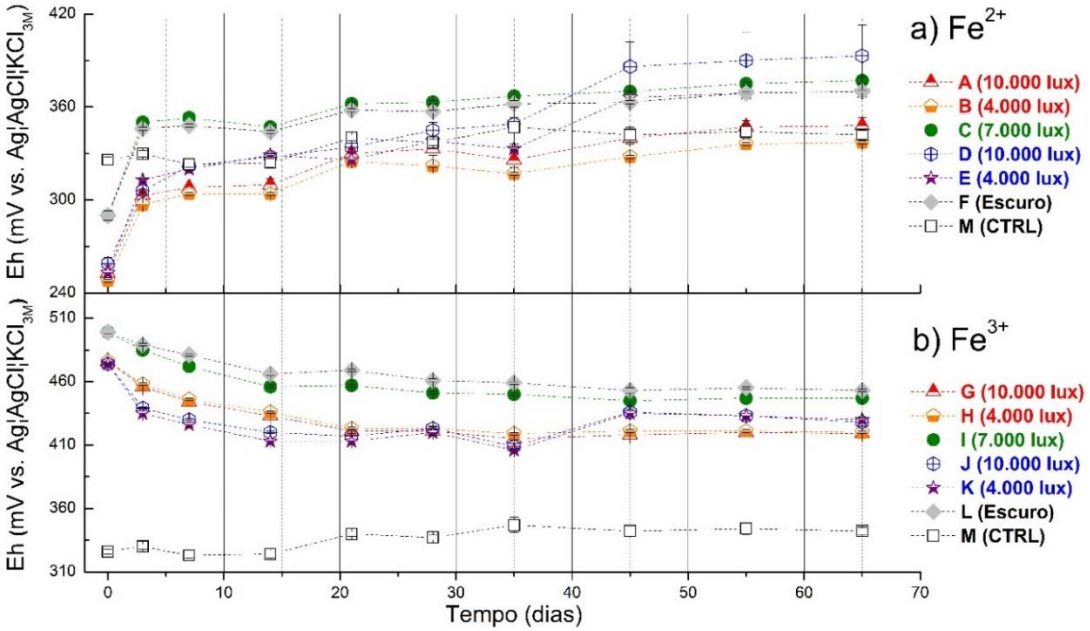
***M*⁺** pode ser K^+, NH_4^+ ou H_3O^+. O composto de ferro formado na reação é um sólido que precipita, chamado de jarosita, que foi identificado por DRX (Seção 4.3). Sobre as condições iniciadas com íons ferrosos, é possível observar que todas apresentam um comportamento similar, afastando-se conforme os dias de experimento, mas mantendo curvas no mesmo perfil, e sem grandes variações entre elas após os 65 dias de experimento. É importante notar que o controle (sem ferro e sem luz) teve a maior discrepância entre os valores iniciais e finais de pH, ou seja, o pH do controle aumentou.

Na **Figura 16** é possível observar que, no tempo 0 (dia do início dos experimentos), os valores de pH dos frascos já diferem consideravelmente do valor de partida que se esperava para todos (pH ≈ 1,8) já que nos frascos havia apenas meio de cultura, soluções de ferro (ambos em pH = 1,8) e calcopirita. Entretanto, como esta marcação de tempo equivale ao dia que a medida foi feita, e entre a confecção dos frascos e a realização das medidas passaram-se por volta de cinco horas, é possível que este tempo tenha sido o suficiente para causar a mudança vista no pH.

4.1.3. Variações de Eh, concentração de ferro total e íon ferrosos

Os dados sobre a variação do potencial de solução (Eh) durante os experimentos foto-lixiviantes são apresentados na **Figura 17**.

Figura 17 – Variação do Eh em função do tempo tendo como referência um eletrodo Ag|AgCl|KCl$_{3M}$. a) Ensaios iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Ensaios iniciados com Fe^{3+} e controle. As cores indicam o comprimento de onda da luz (preto: escuro, azul: 485 nm, verde: 575 nm: vermelho: 665 nm) e as intensidades estão na legenda.



Fonte: elaborado pelo autor.

A equação de Nernst para o par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} prevê que, quanto maior a concentração de Fe^{3+}, maior será o valor de potencial de solução e vice-versa, já que:

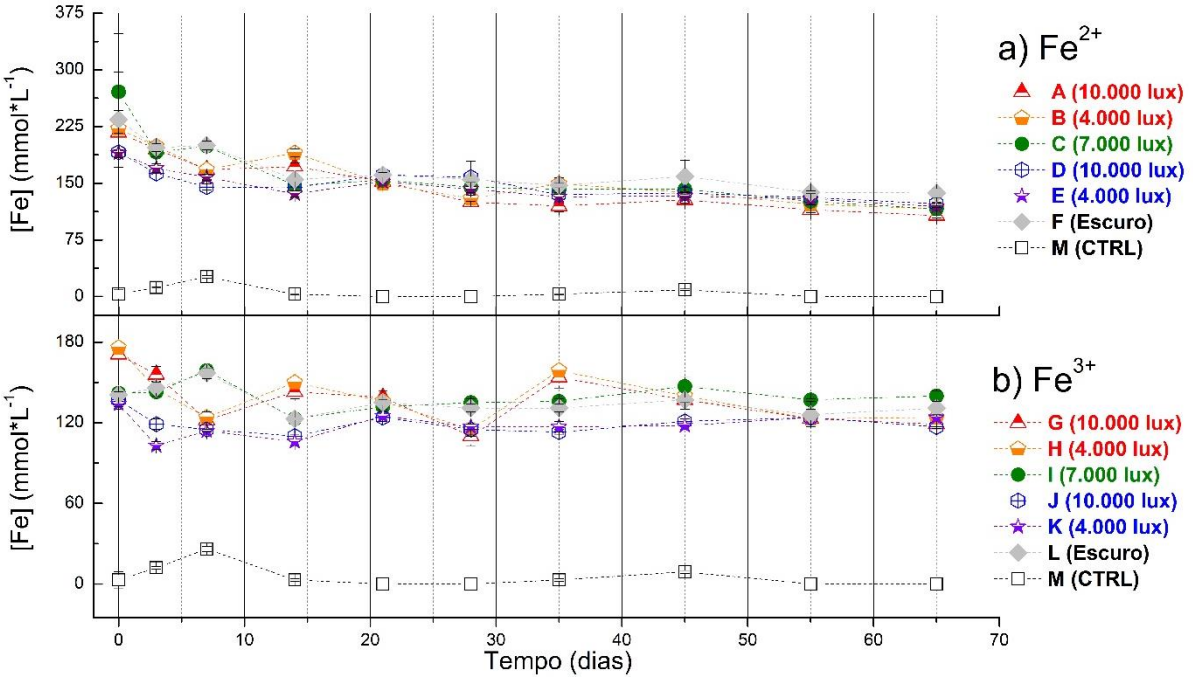
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} * \ln(\frac{aFe^{3+}}{aFe^{2+}}) \qquad \textbf{(10)}$$

É possível observar na **Equação 10** que, quanto maior a atividade de Fe^{3+}, maior será o termo $\mathbf{ln}(\boldsymbol{aFe^{3+}/aFe^{2+}})$, e maior será o potencial resultante. O contrário é observado quanto aumentamos a atividade (ou concentração) de Fe^{2+}. Logo, como esperado, as condições iniciadas contendo íons ferrosos começam com menores valores de Eh, que vão aumentando com o passar do tempo, indicando oxidação de íons Fe^{2+}. O oposto é observado nas condições iniciadas com íons férricos: partida com maiores valores de Eh, que decrescem com o tempo, indicando consumo de Fe^{3+}.

Quando o potencial de solução é menor do que o nível de Fermi da calcopirita (na escala em potencial, V), os elétrons tendem a fluir dos pares redox para a calcopirita, causando sua solubilização redutiva. O oposto é observado para condições quando $E_S > E_F$ na escala de diferença de potencial (V).

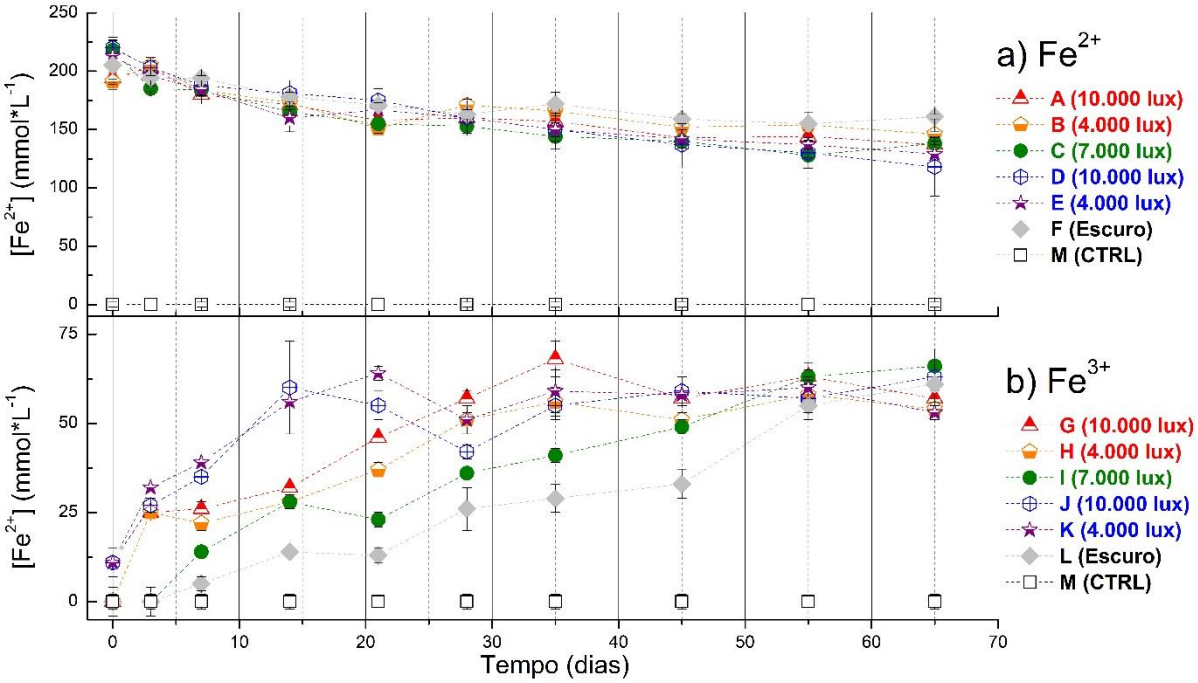
As variações das concentrações de íons de ferro totais e íons ferrosos em solução são apresentadas nas **Figuras 18** e **19**.

Figura 18 – Variação da concentração de íons totais de ferro em função do tempo. a) Ensaios iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Ensaios iniciados com Fe^{3+} e controle. As cores indicam o comprimento de onda da luz (preto: escuro, azul: 485 nm, verde: 575 nm: vermelho: 665 nm) e as intensidades estão na legenda.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 19 – Variação da concentração de íons Fe^{2+} em função do tempo. a) Ensaios iniciados com Fe^{2+} e controle. b) Ensaios iniciados com Fe^{3+} e controle. As cores indicam o comprimento de onda da luz (preto: escuro, azul: 485 nm, verde: 575 nm: vermelho: 665 nm) e as intensidades estão na legenda.



Fonte: elaborado pelo autor.

A **Figura 18** indica que, em todas as condições iniciadas com ferro, a concentração total de íons de ferro diminui, indicando precipitação destes íons em todos os experimentos que não o controle, conforme descreve a **Equação 9**. Como mostrado na **Figura 19**, a concentração de íons ferrosos cai nos ensaios iniciados com Fe^{2+} e cresce nos ensaios iniciados com Fe^{3+}.

A combinação do que é observado em ambas as figuras (**Figuras 18** e **19**) sugere que, nas condições iniciadas com Fe^{2+}, estes são consumidos na dissolução redutiva da calcopirita, indo à Fe^{3+}, que precipitam, por isso tanto a concentração de ferro total quanto a concentração de íons ferrosos diminuem. Nas condições iniciadas com Fe^{3+}, parte desses íons precipita na forma de jarositas, identificadas por DRX (Seção 4.3) e outra parcela é consumida na solubilização oxidativa da calcopirita, indo à Fe^{2+}, por isso a concentração de íons totais de ferro diminui, enquanto a concentração de íons ferrosos aumenta.

4.2. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS

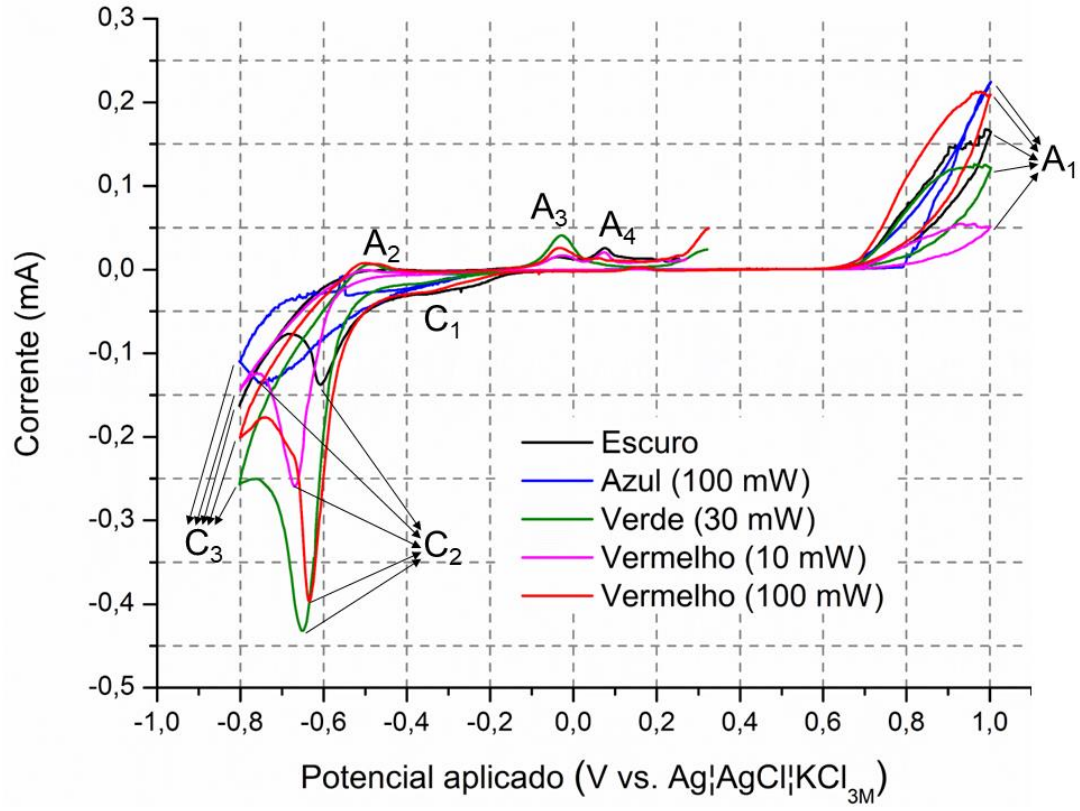
As voltametrias realizadas renderam dois resultados importantes: os voltamogramas, que apresentam a corrente em função do potencial, (i vs E) e os gráficos da corrente em função do tempo (i vs t). Assim como nos ensaios de foto-lixiviação, nas CVs foram usados diferentes comprimentos de onda e intensidade de luz para iluminar os eletrodos. Entretanto, para as CVs foi possível variar apenas a intensidade de uma única cor, devido aos lasers que estavam disponíveis (**Tabela 7**).

Partindo deste princípio, embora as potências dos lasers não estejam diretamente relacionadas às intensidades luminosas utilizadas na foto-lixiviação, é possível traçar um paralelo entre as condições de iluminação das CVs e dos experimentos foto-lixiviantes: lasers mais potentes (luz azul e vermelha a 100 mW), assimilam-se às condições de foto-lixiviação de luz azul e vermelha à 10.000 lux (**Tabela 4**, condições A e D, **Tabela 5**, condições G e J); laser vermelho de menor potência (10 mW) se assimila à luz vermelha de 4.000 lux (**Tabela 4**, condição B, **Tabela 5**, condição H); laser verde com potência intermediária (30 mW), portanto, assimila-se a luz verde de 7.00 lux (**Tabela 4**, condição C, **Tabela 5**, condição I).

4.2.1. Voltamogramas

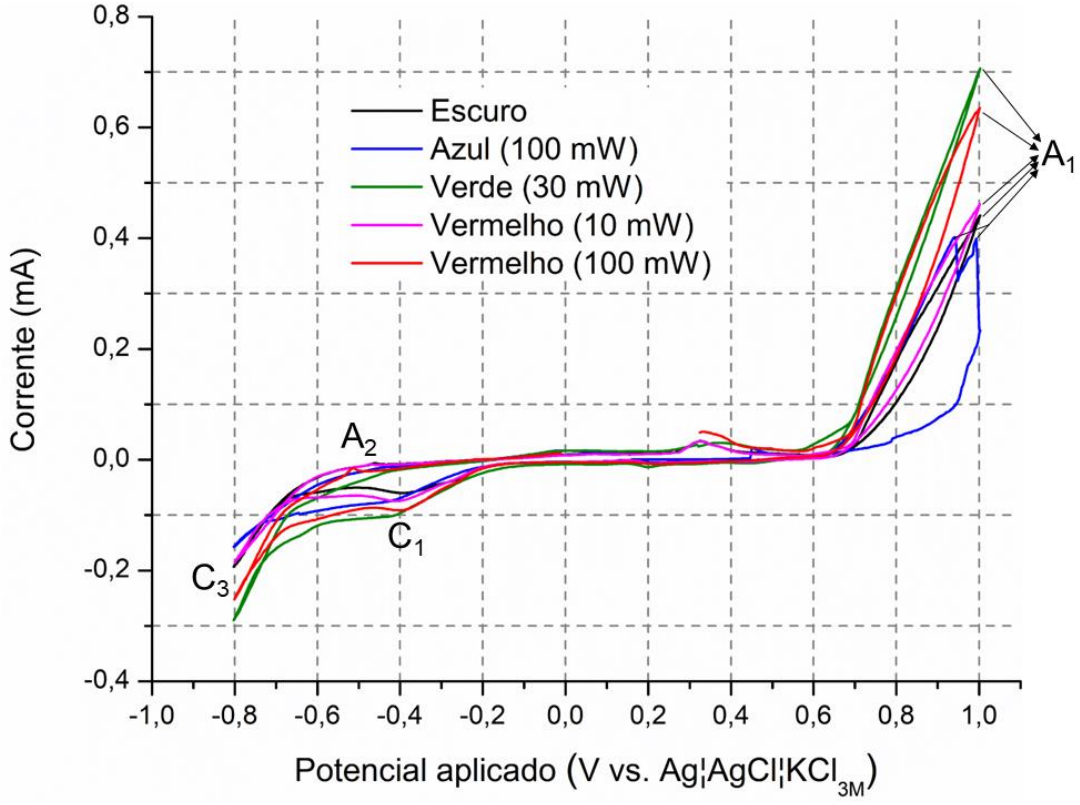
A variação da corrente em função do potencial (voltamograma) em cada um dos ciclos é mostrada nas **Figuras 20** e **21**.

Figura 20 – Voltamograma do 1º Ciclo das CVs. Legenda indica a cor da luz usada na CV. Velocidade de varredura de 1 mV/s, iniciando em sentido anódico, eletrodo estático.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 21 – Voltamograma do 2º Ciclo das CVs. Legenda indica a cor da luz usada na CV. Velocidade de varredura de 1 mV/s, iniciando em sentido anódico, eletrodo estático.



Fonte: elaborado pelo autor.

Nas **Figuras 20** e **21** foram destacados os picos mais relevantes. Os picos foram identificados com as letras A e C por se tratar dos picos anódicos e catódicos do processo, respectivamente.

Os principais trabalhos utilizados como referência na discussão destes dados e na atribuição das reações que acontecem em cada pico são os de Arena (2007), Zhang *et al*. (2020) e Teimouri, Potgieter e Billing (2025).

Arena (2007) realizou CVs de calcopirita após lixiviação em diversas situações, porém a situação controle trata-se de resíduo de lixiviação feita apenas com solução ácida, sendo similar ao que foi feito neste trabalho. A célula montada contava com 3 eletrodos, sendo o de trabalho igual aos descritos aqui (CPE + calcopirita), um eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl_{SAT} e como contra-eletrodo, uma pequena rede de platina. O intervalo de potencial utilizado foi de –1,2 a +1,2 V, partindo de –1,2 V, com velocidade de varredura de 20 mV/s e apenas um ciclo.

Em um artigo de revisão, Zhang *et al*. (2020) analisaram os voltamogramas produzidos por Gu *et al* (2013) e, usando vasta referência bibliográfica, procuraram atribuir aos picos as reações mais prováveis que estavam ocorrendo. Gu *et al*. (2013), por sua vez, realizaram voltametrias de calcopirita em meio ácido (pH ≈ 1,6) e na presença de *Leptospirillum ferriphilum*, utilizando eletrodo de trabalho de calcopirita, eletrodo de referência de Ag|AgCl e contra-eletrodo de grafite. O intervalo de potencial utilizado foi de –0,8 a +1,0 V, partindo do OCP (580 mV vs SHE), com velocidade de varredura de 20 mV/s e um ciclo começando no sentido redutivo e outro no sentido oxidativo.

Teimouri, Potgieter e Billing (2025) conduziram os experimentos mais próximos com os deste trabalho. A célula eletrolítica era composta por meio ácido (HNO_3 0,5 M) envolvendo 3 eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de calcopirita envolta em epóxi, eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_{3M} e contra eletrodo de platina. Os voltamogramas foram produzidos no intervalo de potencial entre –0,9 e +1,0 V, partindo do OCP, com velocidade de varredura de 20 mV/s e completando 3 ciclos.

Todos os picos observados nas **Figuras 20** e **21** estão presentes também na literatura, embora com algumas diferenças. Começando pelos picos anódicos, $\mathbf{A_1}$, que aqui aparece no limite do voltamograma (1,0 V), Zhang *et al*. (2020) identificaram dois picos próximos a esse valor, aparecendo em 0,7 e 0,9 V, os autores os nomeiam como A_1 e A_2, respectivamente, e os associam com a oxidação de calcopirita, através das reações expressas nas **Equações 11**, **12**, **13**, **14** e **15**:

$$CuFeS_2 \rightarrow Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{1-z} + x\,Cu^{2+} + y\,Fe^{2+} + z\,S^0 + 2\,(x+y)\,e^- \quad \textbf{(11)}$$

$$CuFeS_2 \rightarrow 0{,}75\,CuS + 0{,}25\,Cu^{2+} + Fe^{2+} + 1{,}25\,S^0 + 2{,}5\,e^- \quad \textbf{(12)}$$

$$CuFeS_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{3+} + 2\,S^0 + 5\,e^- \quad \textbf{(13)}$$

$$CuFeS_2 + 8\,H_2O \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{3+} + 2\,SO_4^{2-} + 16\,H^+ + 17\,e^- \quad \textbf{(14)}$$

$$2\,CuFeS_2 + 5\,H_2O \rightarrow 2\,CuO + Fe_2O_3 + 4\,S^0 + 10\,H^+ + 17\,e^- \quad \textbf{(15)}$$

Teimouri, Potgieter e Billing (2025), da mesma maneira, registraram o pico como A_3, em 0,9 V, e o associaram a oxidação da calcopirita ($CuFeS_2$) como descrito pelas **Equações 13**, **14** e **15**. Assim como Zhang e colaboradores (2020), atribuíram o pico a oxidação de covelita (CuS), descrita pelas **Equações 16** e **17**. Porém, como nesta dissertação não há presença de covelita no início do experimento, é pouco provável que o pico aqui descrito como **A_1** esteja relacionado a essas reações.

$$CuS_{(S)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq.)} + S^0 + 2\,e^- \quad \textbf{(16)}$$

$$CuS_{(S)} + 4\,H_2O \rightarrow Cu^{2+}_{(aq.)} + SO_4^{2-} + 8\,H^+_{(aq.)} + 8\,e^- \quad \textbf{(17)}$$

Arena (2007) identificou este pico aparecendo entre 0,8 e 0,9 V, também o rotulou como A_1, porém não atribuiu possíveis reações ou mecanismos a ele.

Os picos aqui identificados como **A_3** e **A_4**, que aparecem entre –0,1 e 0,1 V, foram marcados como A_5 e A_6 por Zhang *et al*. (2020), e relacionados exclusivamente à oxidação do enxofre presente em sulfeto de hidrogênio (H_2S), possivelmente formado em etapas anteriores (**Equação 18**).

$$H_2S \rightarrow S^0 + 2\,H^+ + 2\,e^- \quad \textbf{(18)}$$

Identificados como A_4 e A_5 por Teimouri, Potgieter e Billing (2025), estes mesmos picos são atribuídos a oxidação do enxofre, como na **Equação 18**, porém, também são associados à oxidação de cobre metálico em calcocita (**Equação 19**).

$$2Cu^{0}_{(S)} + H_2S_{(g)} \rightarrow Cu_2S_{(S)} + 2\,H^{+}_{(aq.)} + 2\,e^{-} \qquad \textbf{(19)}$$

O pico **A_2**, registrado em –0,5V deste trabalho, é descrito apenas por Zhang *et al*. (2020), porém, aparecendo em potenciais mais altos (–0,2 V), e atribuído à reação descrita na **Equação 19**.

Partindo para os picos catódicos, os três principais picos identificados na **Figura 20**, no caso, **C_1** em –0,30 V; **C_2** em –0,65 V e **C_3** em –0,80 V, são descritos na literatura, porém em potenciais consideravelmente diferentes aos que foram observados neste trabalho.

Zhang *et al*. (2020), rotulando estes picos de C_2, C_3 e C_4, os encontrou em –0,1; –0,5 e –0,8 V, respectivamente. Ao que chamamos de C_1, ele atribuiu as reações apresentadas nas **Equações 20** e **21**; a C_2, nas **Equações 22** e **23** e, a C_3, nas **Equações 24** e **25**. Além da calcopirita ($CuFeS_2$) e da calcocita (Cu_2S), já citadas, nestas equações também aparecem a bornita (Cu_5FeS_4) e a talnakhita ($Cu_9Fe_8S_{16}$).

C_1 – $9\,CuFeS_2 + 4\,H^{+} + 2\,e^{-} \rightarrow Cu_9Fe_8S_{16} + 2\,H_2S + Fe^{2+}$ **(20)**

C_1 – $5\,CuFeS_2 + 12\,H^{+} + 4\,e^{-} \rightarrow Cu_5FeS_4 + 6\,H_2S + 4\,Fe^{2+}$ **(21)**

C_2 – $2\,Cu_5FeS_4 + 6\,H^{+} + 2\,e^{-} \rightarrow 5\,Cu_2S + 3\,H_2S + 2\,Fe^{2+}$ **(22)**

C_2 – $CuFeS_2 + 6\,H^{+} + 2\,e^{-} \rightarrow Cu_2S + 3\,H_2S + 2\,Fe^{2+}$ **(23)**

C_3 – $CuFeS_2 + 4\,H^{+} + 2\,e^{-} \rightarrow Cu^{0} + 2\,H_2S + Fe^{2+}$ **(24)**

C_3 – $Cu_2S + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,Cu^{0} + H_2S$ **(25)**

Todas estas equações são reduções da calcopirita ou de suas espécies derivadas, o que corrobora com a hipótese de que a lixiviação da calcopirita pode ocorrer quando elétrons são inseridos no mineral, estes elétrons preenchem bandas relacionadas a orbitais antiligantes (Crundwell, 2021; Toledo, 2022; Toledo *et al*., 2024). Além disso, os picos observados por Zhang *et al*. (2020) são muito mais

proeminentes nos processos iniciados no sentido catódico do que no anódico, o que sugere que a calcopirita é mais facilmente reduzida do que oxidada.

É importante ressaltar que Zhang *et al*. (2020) encontraram um pico catódico por volta de 0,4 a 0,5 V, que identificaram como C_1, que não foi observado em nossas voltametrias. A esse pico, os autores atribuíram diversas reações redutivas devido a presença de íons Cu^{2+}, como da calcopirita à bornita e calcocita e da covelita à calcocita.

Para Teimouri, Potgieter e Billing (2025), embora o perfil dos voltamogramas seja mais similar ao que é observado aqui, os valores são ainda mais discrepantes. Primeiramente, os pesquisadores identificaram dois picos muito próximos em 0,2 e 0,05 V, nomearam-nos como C_1 e C_2, e a eles atribuíram as mesmas reações que Zhang *et al*. (2020) propuseram ao seu primeiro pico, descritas no parágrafo anterior. Para o pico $\mathbf{C_1}$, identificado pelos autores como C_3 em potencial –0,45 V, são atribuídas as reações das **Equações 22** e **23**, e para o pico $\mathbf{C_2}$, identificado como C_4 em –0,55 V, temos as **Equações 24** e **25**. Embora haja um pico em –0,7 V, os autores não o identificam e não atribuíram reações a ele.

Comparando o 1º e 2º ciclo da voltametria deste trabalho, podemos ver que $\mathbf{A_1}$, $\mathbf{C_1}$ e $\mathbf{C_3}$ se intensificam, $\mathbf{A_3}$, $\mathbf{A_4}$ e $\mathbf{C_2}$ não são mais identificados e $\mathbf{A_2}$ perde intensidade no 2° ciclo. As reações atribuídas não mudam para cada pico, porém a diferença de intensidade identifica uma maior ou menor ocorrência das reações. Como os picos catódicos foram muito intensos no primeiro ciclo, parte desse material é intensamente oxidado no início do segundo ciclo, destruindo o material que não pode ser novamente reduzido, o que explica a intensidade em $\mathbf{A_1}$.

Arena (2007) identificou os picos redutivos em 0,1; 0,4; –0,3 e –1,0 V, identificados em seu trabalho como C_1, C_2, C_3 e C_4, respectivamente. Desses, C_1, C_2 e C_4, são atribuídos à oxidação da calcopirita e posterior redução via compostos não estequiométricos de Cu_xS, como o proposto por Zhang *et al*. (2020). Para C_3, é apontada a redução de íons Cu^+ em solução à cobre metálico (Cu^0). No trabalho de Arena (2007), as CVs foram feitas com calcopirita lixiviada em solução ácida por 14 dias e por 49 dias, os picos citados aparecem em ambos os voltamogramas, na mesma faixa de potencial, porém menos intensos para o minério lixiviado por mais tempo (49 dias). A autora atribui esta diferença nas correntes de pico ao enriquecimento de sulfetos deficientes de metal na superfície dos eletrodos, o que os

tornaria mais estáveis e, consequentemente, menos reativos. Esta descrição é feita, porém, não são propostos mecanismos ou possíveis reações a cada um dos picos.

Os voltamogramas obtidos neste trabalho, embora tenham perfis com diversas similaridades ao que foi encontrado na literatura, apresentam diferenças com os voltamogramas usados como referência. É provável que isso ocorra por dois principais motivos:

- O ineditismo do trabalho, uma vez que não foram encontrados estudos que tenham feito voltametrias com eletrodo de CPE-calcopirita, em meio T&K adaptado e iluminados;
- A velocidade de varredura utilizada, já que Arena (2007), Zhang *et al*. (2020) e Teimouri, Potgieter e Billing (2025) utilizaram 20 mV/s, sendo que, neste trabalho, foi utilizada velocidade de varredura de 0,1 mV/s.

Sobre a velocidade de varredura, esse argumento também explica os possíveis picos de corrente que não apareceram. Algumas reações podem formar espécies que se difundem na solução eletrolítica, essa difusão pode ocorrer mais rápido do que a velocidade de varredura, fazendo com que as reações subsequentes não gerem sinais de corrente no voltamograma (Bard, 2001; Pletcher, 2001). Logo, uma velocidade de varredura menor, embora permita uma melhor definição nos gráficos de corrente vs potencial aplicado, pode causar a perda do sinal de algumas reações que estão ocorrendo no meio. Provavelmente este é o caso dos picos identificados como C_1 nos três trabalhos citados, registrados entre 0,1 e 0,5 V e associados aos processos de redução de íons Cu^{2+} em solução à calcocita, covelita e cobre metálico; calcopirita à bornita e calcocita e da covelita à calcocita.

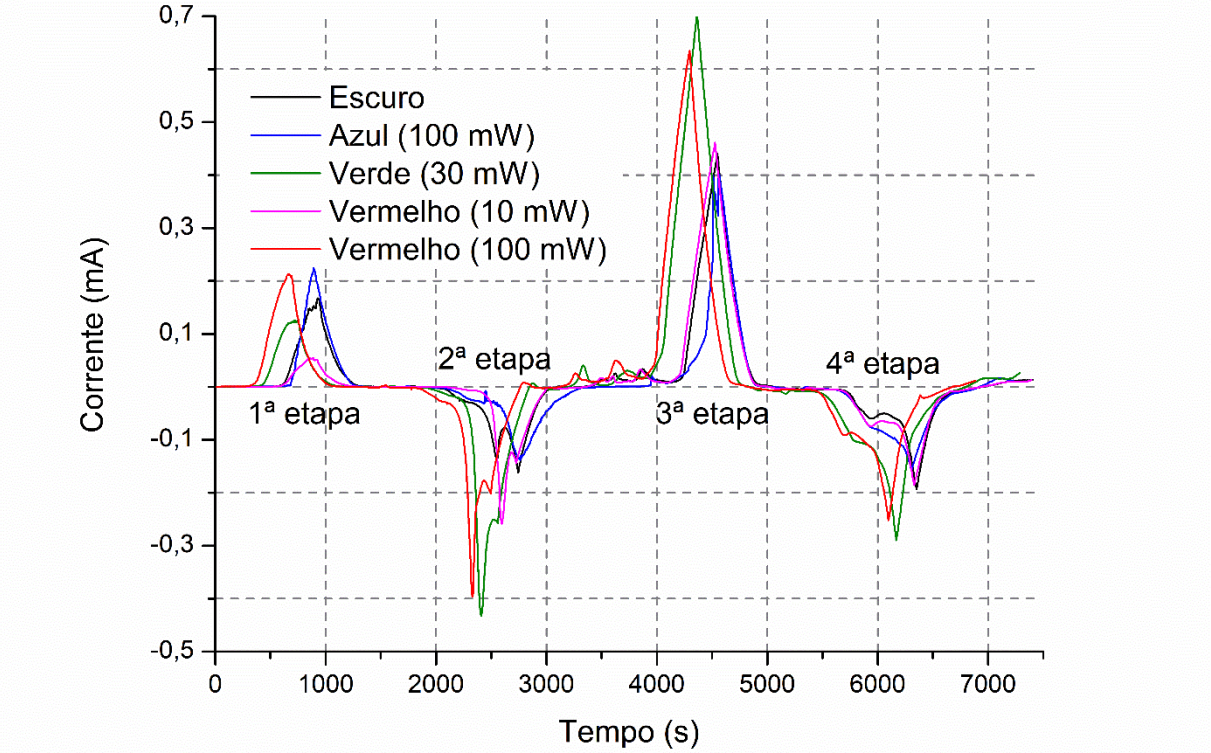
Estes dados são preliminares (**Figuras 20** e **21**). Desta forma, as voltametrias serão replicadas em trabalhos posteriores a fim de demonstrar reprodutibilidade dos resultados.

Os dados da corrente em função do tempo permitem calcular a carga em cada uma das etapas dos ciclos voltamétricos. Estes dados permitem uma discussão mais abrangente sobre o efeito das luzes em cada um dos voltamogramas, portanto serão abordados na próxima seção.

4.2.2. Cálculos de carga

A variação da corrente em função do tempo é mostrada na **Figura 22**.

Figura 22 – Variação da corrente em função do tempo. Legenda indica a cor da luz usada na CV.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na **Figura 22**, estão descriminadas cada uma das etapas que compõe ambos os ciclos voltamétricos. A cada vez que o OCP é atingido, uma das etapas se completa, e a outra se inicia. Portanto temos: 1ª etapa (OCP → 1,0 V → OCP, 1º ciclo), 2ª etapa (OCP → – 0,8 V → OCP, 1º ciclo), 3ª etapa (OCP → 1,0 V → OCP, 2º ciclo), 4ª etapa (OCP → – 0,8 V → OCP, 2º ciclo).

Como os eletrodos foram iluminados mesmo antes da leitura do OCP, cada voltametria apresentou um OCP diferente, apresentados na **Tabela 12**.

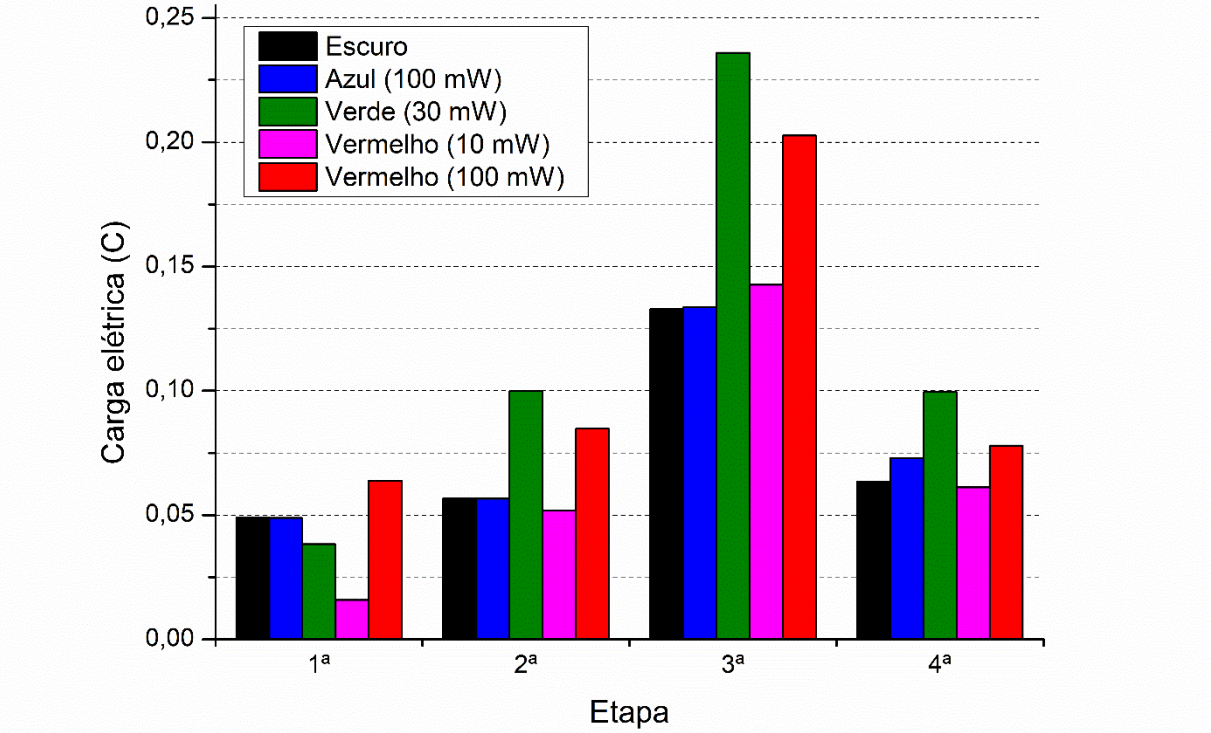
Tabela 12 – OCPs das voltametrias para cada uma das condições de iluminação dos eletrodos.

Cor da luz	λ (nm)	Potência (mW)	OCP (V)
Escuro	-	-	0,25
Azul	405	100	0,16
Verde	515	30	0,32
Vermelho	650	10	0,27
Vermelho	650	100	0,32

Fonte: elaborado pelo autor.

Integrando os picos dos gráficos, temos a carga total passado pelo sistema em coulomb (C) a cada etapa e podemos comparar como a luz afeta a passagem de carga no sistema em cada etapa, como mostrado na **Figura 23**.

Figura 23 – Carga total passando no sistema a cada etapa das CVs, em função da iluminação usada.



Fonte: elaborado pelo autor.

Maior carga significa um maior número de elétrons trocados nos processos faradaicos, indicando maior quantidade de produtos gerados, ou seja, uma reação ocorrendo de forma mais intensa. Embora alterações no perfil voltamétrico também possam indicar mudanças de mecanismos de reação, este tipo de mudança fica mais evidente através de outras grandezas, como as inclinações de Tafel (Bard, 2001; Pletcher, 2001).

Como é possível observar na **Figura 23**, em geral, as cores verde e vermelho, quando em alta intensidade, são as que geram a maior passagem de carga pelo sistema. O azul e o vermelho pouco intenso (10 W) se aproximam mais do escuro, porém o ultrapassam, especialmente na oxidação do segundo ciclo voltamétrico, ou seja, 3ª e 4ª etapas.

Os dados observados para as etapas 2 e 4 (**Figuras 22** e **23**) onde predominam processos de redução do material, corroboram o que foi observado nas superfícies de resposta para condições em menor potencial de solução (maior concentração de

Fe^{2+}). Começando pela indicação de que a luz verde em intensidades moderadas e a luz vermelha em alta intensidade tendem a favorecer a dissolução, ou seja, provavelmente a excitação de uma maior quantidade de elétrons a níveis de energia não tão distantes da banda de valência, permite uma maior taxa de transferência de carga, o que tende a acelerar a cinética de solubilização.

Assim como a extração de cobre em luz azul em alta intensidade gerou porcentagens menores ou próximas ao obtido no escuro em menor potencial (**Tabela 8**, **Figuras 11**, **12** e **13**), a quantidade de carga transferida pelo sistema voltamétrico iluminado por luz azul é muito próxima ao obtido na CV no escuro. Portanto, podemos dizer que, nos processos de redução da calcopirita, é necessário testar se a luz azul, em menores intensidades, reflete em maior passagem de carga, assim como gerou maiores porcentagens de extração. Isso corroboraria e serviria na proposta de modelos para o que foi observado nas **Figuras 16** e **17**.

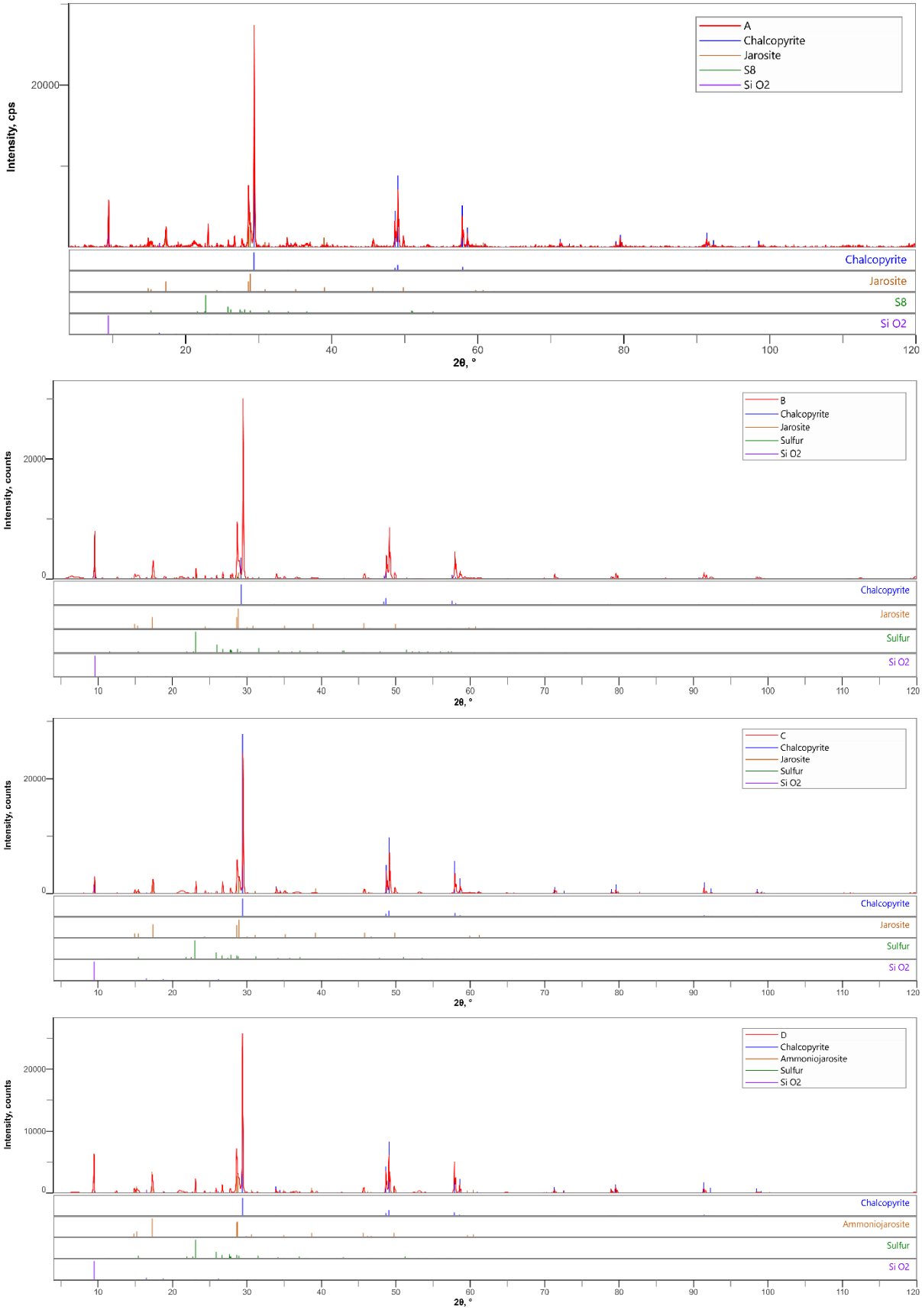
Comparando a variação de corrente em função do tempo para 1ª e 3ª etapas com a superfície de resposta na solubilização oxidativa (**Figura 15**), quanto menor o comprimento de onda da luz, maior foi a extração. Entretanto, os voltamogramas indicam que, para a 3ª etapa, as luzes verdes e vermelhas geram uma maior passagem de carga que o azul, sendo que no primeiro, a luz vermelho em alta intensidade já gerou uma corrente maior. Mais estudos devem ser conduzidos para elucidar essa questão.

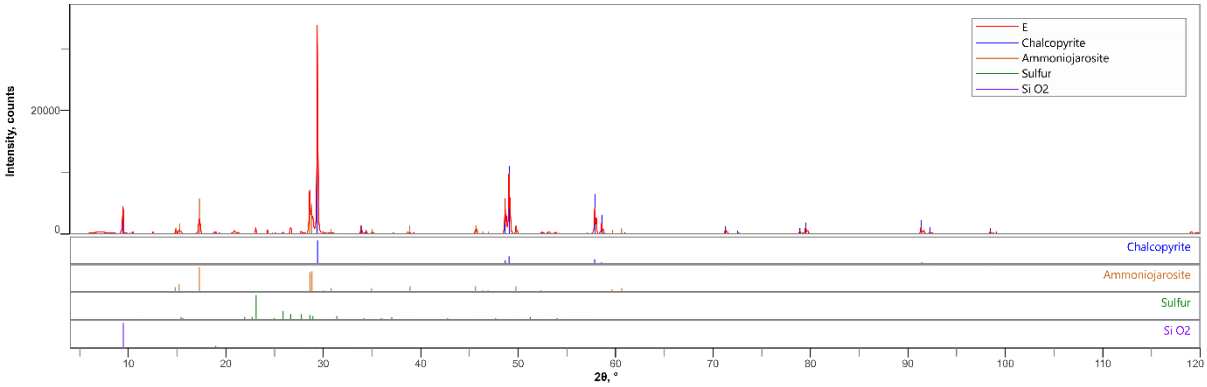
As diferenças na quantidade de carga passando pelo sistema com as mudanças de iluminação nos permitem argumentar que a luz é sim um fator crucial no processo, e que a promoção dos elétrons a níveis mais externos de energia altera a dinâmica do processo de solubilização da calcopirita. Mais do que isso, quando os elétrons são promovidos a certos níveis de energia, o fluxo de carga aumenta, indicando que, ou as reações estão ocorrendo de maneira mais intensa, ou o mecanismo está sendo alterado para reações que envolvam mais elétrons em sua estequiometria.

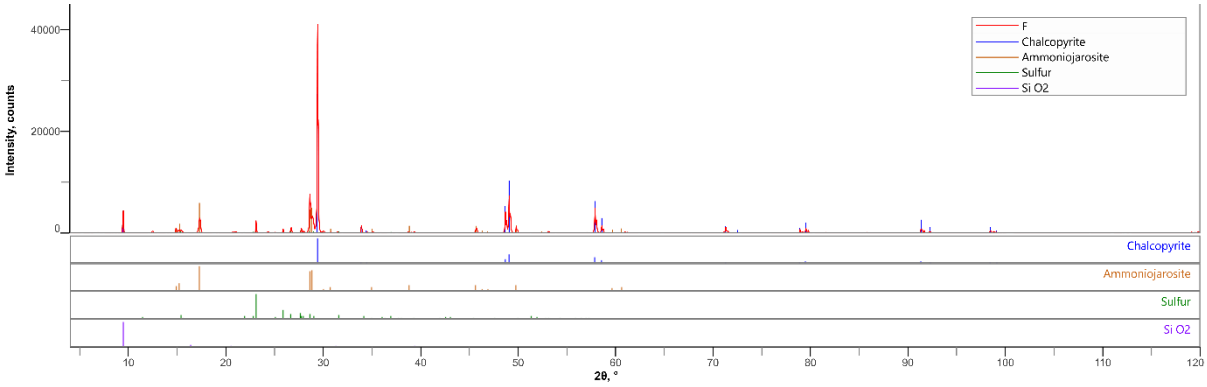
4.3. DIFRATOMETRIAS DE RAIOS-X

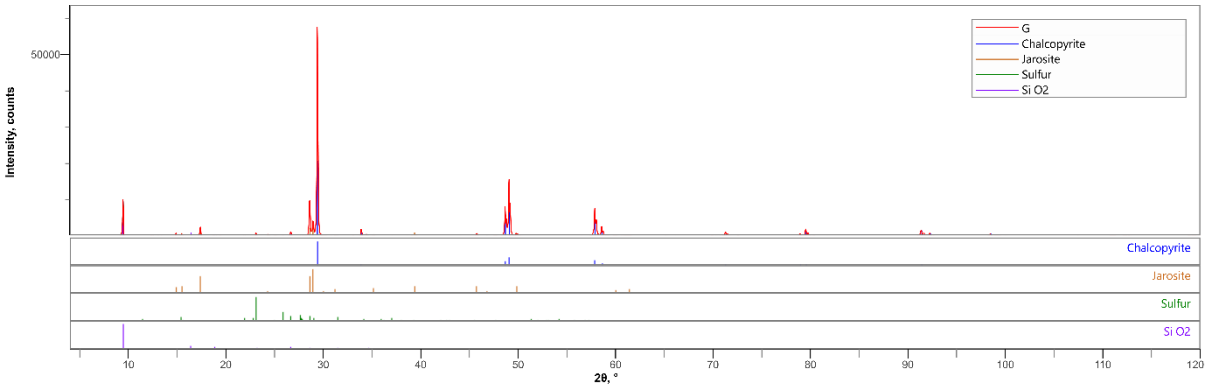
As DRXs dos rejeitos sólidos dos ensaios de foto-liviação são mostradas na **Figura 24**.

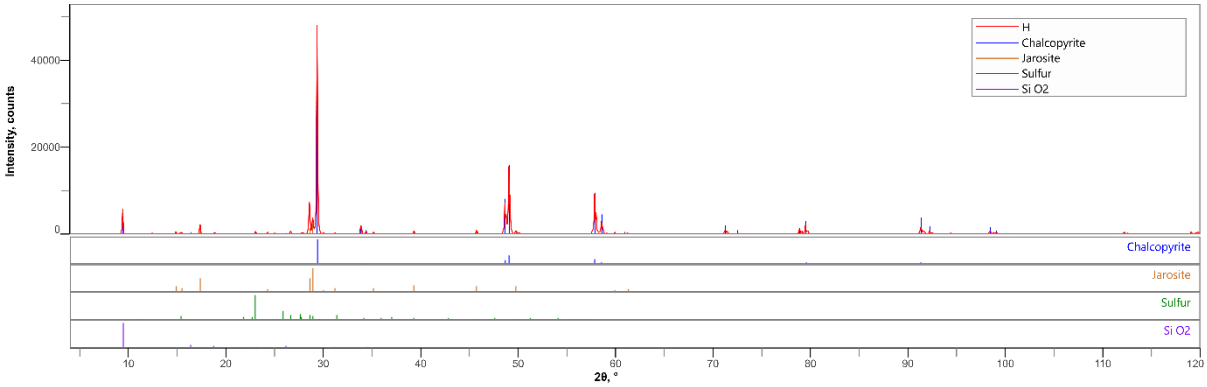
Figura 24 – DRX dos resíduos sólidos de foto-lixiviação. Condição iniciadas com Fe^{2+} e iluminação: vermelha, 10 mil lux (A); vermelha, 4 mil lux (B); verde, 7 mil lux (C); azul, 10 mil lux (D); azul, 4 mil lux (E); escuro (F). Condição iniciadas com Fe^{3+} e iluminação: vermelha, 10 mil lux (G); vermelha, 4 mil lux (H); verde, 7 mil lux (I); azul, 10 mil lux (J); azul, 4 mil lux (K); escuro (L). Controle (M).

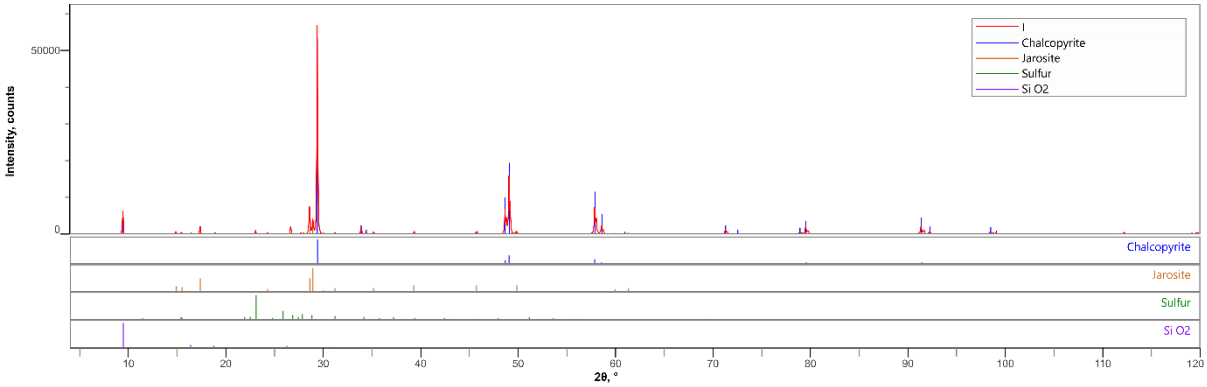


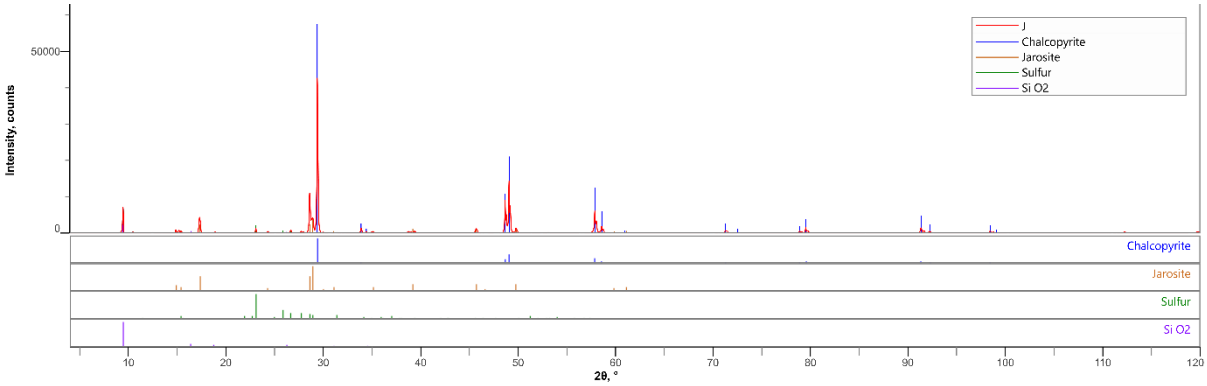

E
Chalcopyrite
Ammoniojarosite
Sulfur
Si O2
Intensity, counts
20000
0
Chalcopyrite
Ammoniojarosite
Sulfur
Si O2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2θ, °

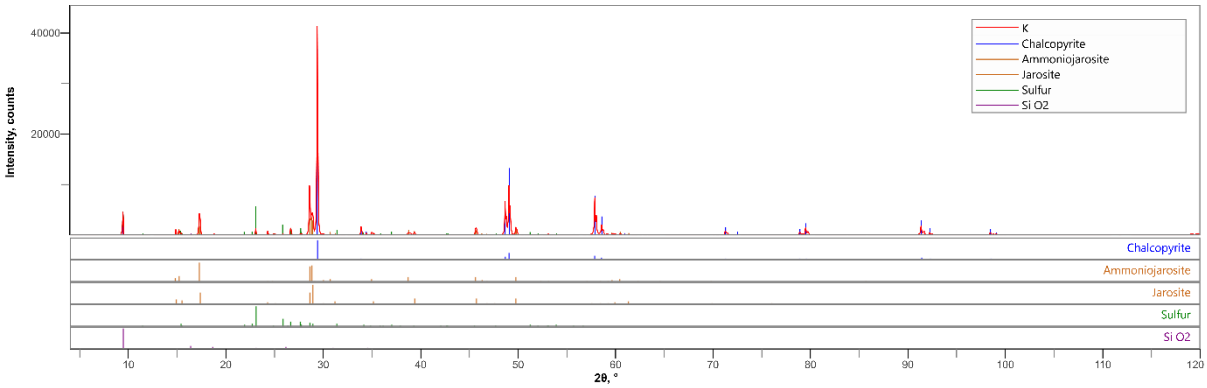

F
Chalcopyrite
Ammoniojarosite
Sulfur
Si O2
Intensity, counts
40000
20000
0
Chalcopyrite
Ammoniojarosite
Sulfur
Si O2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2θ, °

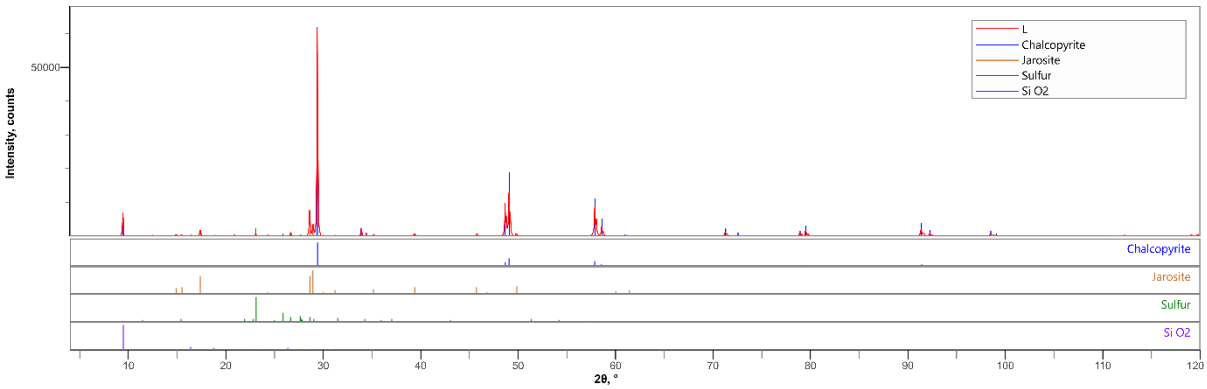

G
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
Intensity, counts
50000
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2θ, °

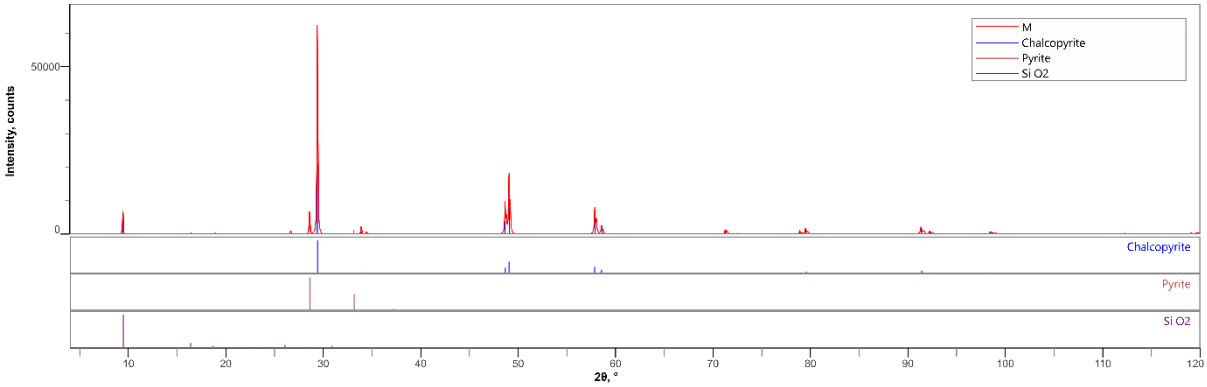

H
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
Intensity, counts
40000
20000
0
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2θ, °


I
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
Intensity, counts
50000
0
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2θ, °


J
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
Intensity, counts
50000
0
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2θ, °


K
Chalcopyrite
Ammoniojarosite
Jarosite
Sulfur
Si O2
Intensity, counts
40000
20000
Chalcopyrite
Ammoniojarosite
Jarosite
Sulfur
Si O2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2θ, °


L
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
Intensity, counts
50000
Chalcopyrite
Jarosite
Sulfur
Si O2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
2θ, °



Fonte: elaborado pelo autor.

As espécies encontradas possuem os seguintes números de identificação de suas fases cristalinas (*DB card numbers*): calcopirita (9015636); jarosita (9010313; 9010318); enxofre (1011160; 2310804; 9011362; 9011363;9011369); SiO_2 ou dióxido de silício (4124034; 4124036; 4124039; 4124042); amoniojarosita (9011833) e pirita (9013069).

É possível observar que todos as condições apresentaram o resíduo de calcopirita e dióxido de silício, enquanto houve a formação de enxofre e jarosita durante o processo de lixiviação. A exceção foi o controle, que apresentou pirita e ausência de jarosita. Provavelmente, o pouco de pirita presente no minério concentrado (**Tabela 1**) não foi solubilizada no controle.

As condições em que houve maior extração de cobre foram as que registraram as menores intensidades de picos de calcopirita em seu resíduo (**Figuras 12** e **13**, **Tabela 4**, condições A à F; **Figuras 14** e **15**, **Tabela 5**, condição K), o que indica que, de fato, o cobre em solução nas amostrar veio da solubilização da calcopirita.

O enxofre e a jarosita são dois dos compostos apontados como constituintes de uma possível camada de passivação formada na superfície da calcopirita (Dutrizac, 1978; Córdoba *et al*., 2008; Crundwell *et al*., 2015; Toledo, 2022), porém é possível observar que, em condições como mostradas nas **Figuras 24.A** e **24.E**, em que a extração de cobre e solubilização da calcopirita foram maiores, também houve formação dessas espécies. Isso reforça o argumento de que a passivação, embora defendida por diversos autores como responsável a baixas cinéticas de (bio)lixiviação (Dutrizac, 1978; Córdoba *et al*., 2008; Panda *et al*. 2015; Ji *et al*., 2022), não pode ser atribuída como o maior impeditivo na solubilização de cobre deste presente trabalho.

5 CONCLUSÃO

É possível concluir que a luz interfere no processo de lixiviação da calcopirita, promovendo a extração de cobre na maioria das condições estudadas. Além disso, os experimentos evidenciam que suas propriedades estão relacionadas a como esta interferência ocorre. O comprimento e a intensidade de luz geram diferentes perturbações, tanto nos parâmetros acompanhados para a foto-lixiviação, quanto na sua extração final e nos voltamogramas de Voltametria Cíclica.

Utilizando par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} como eletrólito, em condições com menor potencial de solução, ou seja, maior concentração de íons ferrosos, foram obtidas maiores extrações quando os frascos estavam iluminados por luz: azul de 4 mil lux, verde de 7 mil lux e vermelha de 10 mil lux. Como as extrações nessas condições foram estatisticamente iguais, é possível que combinar estas luzes, o que resultaria em luz branca, causasse um efeito acentuado na solubilização. Como a luz azul possibilitou maiores extrações quando em menor intensidade, uma luz branca com menor intensidade na emissão no espectro correspondente a cor azul ($\lambda < 500$ nm), popularmente conhecido como “branco quente”, poderia gerar maiores extrações quando compara a condições iluminadas por luz branca fria (luz com maior intensidade na emissão no comprimento do azul-violeta). Mais testes com enfoque nesse aspecto devem ser conduzidos para testar esta hipótese.

A curvatura obtida na superfície de resposta para condições iniciadas com Fe^{2+} indica que há no mínimo um ponto de ótimo de extração para luz dentro do espectro visível. Estudos futuros podem realizar uma investigação mais minuciosa da superfície de resposta ao avaliar os pontos de contorno da superfície que não foram abordados neste trabalho, como o uso de luz verde nas intensidades tratadas aqui como extremas (4 e 10 mil lux) e luzes azul e vermelha na intensidade média (7 mi lux) ou até mesmo utilizando comprimentos de onda nos intervalos ainda não explorados, como 600 nm (luz laranja), e variando sua intensidade.

Comparando as médias de extração percentual de cobre (**Tabela 8**) das condições iniciadas com Fe^{2+} com seu respectivo controle no escuro (condição F), temos, em ordem crescente de aumento na extração as condições: D (– 29,4%), B (+ 5,0%), E (+ 30,9%), C (+ 32,5%) e A (+ 33,4%).

Fazendo a mesma coisa para as condições iniciadas com Fe^{3+} (**Tabela 9**) temos, em ordem crescente de aumento na extração as condições: H (+ 19,7%), I (+ 34,5%), G (+ 39,84%), J (+ 72,5%) e K (+ 84,7%).

Para as condições iniciadas com Fe^{3+}, a superfície gerada também apresenta curvatura, porém com concavidade para cima, indicando que há um mínimo de extração quando a solubilização da calcopirita é feita com luz contida no espectro visível, ao menos nas intensidades que aqui foram estudadas. Ainda assim, todas as condições iluminadas apresentaram maior solubilização do que o controle no escuro. Além disso, a superfície de resposta nestes casos indica que maiores extrações podem ser obtidas ao usar luzes com menor comprimento de onda ($\lambda < 450$ nm), o que sugere um aumento da cinética quando elétrons são promovidos à níveis maiores de energia.

Além destas descobertas, este trabalho é pioneiro em variar as propriedades da luz irradiada, intensidade e comprimento de onda, na lixiviação da calcopirita, avançando a fronteira do conhecimento da literatura científica.

Outro fator que deve ser explorado posteriormente é a relação entre as variáveis da luz e a temperatura do meio. Como este trabalho foi realizado em temperatura controlada muito “branda” (30º C), é necessário investigar se o aumento da temperatura não acentua ainda mais os efeitos da luz sobre a cinética de solubilização do minério. Atualmente existem equipamentos de iluminação capazes de resistir à altas temperaturas, de forma que ensaios foto-lixiviantes à 60 – 70º C são um passo natural no estudo do tema. Microrganismos oxidantes de ferro, como a *Acidithiobacillus ferrooxidans*, também poderiam ser estudados em experimentos de foto-biolixiviação com diferentes comprimentos de onda.

As Voltametrias Cíclicas, embora sejam um resultado preliminar, apresentam uma boa correlação com o que foi observado nos ensaios de foto-lixiviação. A presença de iluminação em todas as etapas do processo garantiu ao menos uma condição em que a passagem de corrente era superior ao escuro. Destacam-se aí as luzes verde e vermelho em maior intensidade, sendo que a luz verde chegou a quase duplicar a quantidade de carga passando pelo eletrodo durante a primeira etapa de redução e segunda etapa de oxidação. Uma maior quantidade de ciclos poderia ser analisada em estudos futuros.

Difratometria de Raios-X indicam a solubilização da calcopirita, assim como a formação de espécies tratadas como “passivantes” (enxofre e jarosita), porém, as

condições em que houve maior solubilização também formaram estas espécies, o que contradiz o argumento de que a formação de uma camada de passivação é a principal causa da refratariedade da calcopirita.

Por fim, este trabalho reforça que é crucial a análise da solubilização da calcopirita pela perspectiva das propriedades semicondutoras do minério calcopirítico, e que as respostas obtidas nessa investigação podem ser a chave na proposição de sistemas industriais operacionais e viáveis de extração de cobre através de processos foto-(bio)hidrometalúrgicos aplicados à calcopirita.

REFERÊNCIAS

BACCARO, A. L. B. e GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatálise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, vol. 41, nº. 3, p. 326-339, 2018.

BARD, A. J. e FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications. **Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas**, Austin, Texas, 2ª ed., John Wiley & Sons, 2001.

BEBIE, J. *et al*. Surface Charge Development on Transition Metal Sulfides: An Electrokinetic Study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 62, nº 4, p. 633-642, 1998.

BEVILAQUA, D. *et al*. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. **Process Biochemistry**, 38ª ed., p. 587 – 592, 2002.

BEVILAQUA, D. et *al*. Bacterial and chemical leaching of chalcopyrite 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, 2014.

BIEGLER, T. e HORNE, M. D. The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 132, p. 1363–1369, 1985.

BOTT, A. W. Electrochemistry of semiconductors. **Current Separations**, vol. 17, p. 87-92, 1998.

BREITKREITZ, M. C. *et al*. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de Ferro II com o-fenantrolina. um tutorial, parte III. **Química Nova**, vol. 37, nº 3, p. 564 – 573, 2014.

CASTRO, F. F., PEITER, C. C. e GÓES, G. S. Minerais estratégicos e críticos: uma visão internacional e da política mineral brasileira. Ministério da Economia**, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA)**, Brasília, 2022.

CONEJEROS, S. *et al*. Electronic Structure and Magnetic Properties of $CuFeS_2$. **Inorganic Chemistry**, vol. 54, nº 10, p. 4840 – 4849, 2015.

CÓRDOBA, E. M. *et al*. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. **Hydrometallurgy**. vol. 93, nº 34, p. 88 – 96, 2008.

CRUNDWELL, F. K. The Influence of the Electronic Structure of Solids on the Anodic Dissolution and Leaching of Semiconducting Sulphide Minerals. **Hydrometallurgy**, vol. 21, p. 155 – 190, 1988.

CRUNDWELL, F. K. The semiconductor mechanism of dissolution and the pseudo-passivation of chalcopyrite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol. 54, p. 279 – 288, 2015.

CRUNDWELL, F. K. The impact of light on understanding the mechanism of dissolution and leaching of Sphalerite (ZnS), Pyrite(FeS_2) and Chalcopyrite ($CuFeS_2$). **Minerals Engineering**, vol. 161, p. 2 – 10, 2021.

CRUNDWELL, F. K. *et al*. The effect of visible light on the dissolution of natural chalcopyrite ($CuFeS_2$) in sulphuric acid solutions. **Minerals Engineering**, vol. 158, p. 119 – 131, 2015.

CRUNDWELL, F. K. *et al*. Effect of chopped light on the dissolution and leaching of chalcopyrite. **Minerals Engineering**, vol. 160, p. 1 – 10, 2021.

DAVIS, J. R. **Copper and Copper Alloys**. ASM Specialty Handbook, 1ª ed., 2001;

DE OLIVEIRA, C. e DUARTE, H. A. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed (001) surface of chalcopyrite: A DFT study. **Applied Surface Science**, vol. 257, nº 4, p. 1319 – 1324, 2010.

Dutrizac, J. E. The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. **Metallurgical Transactions**, vol. 9B, nº 4, p. 431 – 439, 1978.

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, 2002.

GERISCHER, H. The Impact Of Semiconductors On The Concepts Of Electrochemistry. **Elecfrochimica Acta**, vol. 35, p. 1677 – 1699,1990.

GU, G. *et al*. The stepwise dissolution of chalcopyrite bioleached by *Leptospirillum ferriphilum*. **Electrochimica Acta**, vol. 103, p. 50 – 27, 2013.

HIROYOSHI, N. *et al*. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. **Hydrometallurgy**, vol. 57, p. 31 – 38, 2000.

HOLLIDAY, R. I. e RICHMOND, W. R. An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, vol. 288, p. 83 – 98, 1990.

Ji, G., *et al*. A review on the research of hydrometallurgical leaching of low-grade complex chalcopyrite. **Journal of Sustainable Metallurgy**, vol. 8, nº 3, p. 964 – 977, 2022.

KISSINGER, P. T. e HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, vol. 60, nº 9, p. 702 – 706, 1983.

KNIGHT, K. S., MARSHALL, W. G. e ZOCHOWSKI, S. W. The low-temperature and high-pressure thermoelastic and structural properties of chalcopyrite, $CuFeS_2$. **The Canadian Mineralogist**, vol. 49, p. 1015 – 1034, 2011.

LI, Y. *et al*. 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, 2013.

LI, Y. *et al*. Comparison study of crystal and electronic structures for chalcopyrite ($CuFeS_2$) and pyrite (FeS_2). **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, vol. 57, nº 1, p. 100 – 111, 2021.

LIANG, C. L. *et al*. Characterization of the thermo-reduction process of chalcopyrite at 65°C by Cyclic Voltammetry and XANES Spectroscopy. **Hydrometallurgy**, vol. 107, p. 13 – 21, 2011.

MEMMING, R. **Semiconductor Electrochemistry**. 2ª ed. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, vol. 27, 2015.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of Experiments**. 8ª ed, Universidade Estadual do Arizona, John Wiley & Sons, 2012.

MUNOZ, P. B., MILLER, J. D. e WADSWORTH, M. E. Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. **Metallurgical Transactions**, vol. 10, p. 149 – 158, 1979.

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed, Editora da Unicamp, Campinas, 2001.

O'CONNOR, G. M. e EKSTEEN, J. J. A critical review of the passivation and semiconductor mechanisms of chalcopyrite leaching. **Minerals Engineering**, vol. 154, p. 1 – 12, 2020.

OGUCHI, T., SATO, K. e TERANHISHI, T. Optical Reflectivity Spectrum of a $CuFeS_2$ Single Crystal. **Journal of the Physical Society of Japan**, vol. 48, p. 123 – 128, 1980.

OSSEO-ASARE, K. Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution processes. **Hydrometallurgy**, vol. 29, p. 61 – 90, 1992.

PACHECO, W. F. *et al*. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, vol. 5, nº 4, p. 516 – 537, 2013.

Panda, S. A., Akcil, N., Pradhan, e 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, 2015.

PEREIRA, G. S. P. **Lixiviação em pilhas de minério oxidado de cobre**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PINA, P. S. **Estudo da biolixiviação e da lixiviação química de um concentrado sulfetado de zinco**. Dissertação de Mestrado – Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT), UFOP – CETEC – UEMG, Ouro Preto, 2006.

PLETCHER, D., *et al*. Instrumental methods in electrochemistry. **Southampton Electrochemistry Group, University of Southampton**, Southampton, condado de Hampshire, 1ª ed., Horwood, 2001.

PRIDMORE, D. F. e SHUEY, R. T. The electrical resistivity of galena, pyrite, and chalcopyrite. **American Mineralogist**, vol. 61, p. 248 – 259, 1976.

RIBEIRO, E. L. e PESSOA, M. B. Os efeitos da radiação eletromagnética na vida do ser humano: uma análise do paradigma ambiental. **Revista Tecnologia e Sociedade**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, vol. 3, nº 5, p. 15 – 31, Curitiba, 2007.

RIBEIRO, M. H. F. **Efeitos de radiação eletromagnética na lixiviação de calcopirita em condição mesofílica**. Trabalho de Conclusão de Curso, Bacharel em Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, 2023.

RODRIGUES, M. A., SILVA, P.R e GUERRA, W. Cobre. **Química Nova na Escola**, vol. 34, nº 3, p. 161 – 162, 2012.

SANTOS, A. L. A. *et al*. Effect of redox potential on chalcopyrite dissolution imposed by addition of ferrous ions. **Eclética Química Journal**, vol. 42, p. 40 – 50, 2017.

TEIMOURI, S., POTGIETER, J. H. e BILLING, C. A comparison of the electrochemical oxidative dissolution of pyrite and chalcopyrite in dilute nitric acid solution. **ChemistryOpen**, vol. 14, 2024.

TIAN, Z. *et al*. Effects of redox potential on chalcopyrite leaching: An overview. **Minerals Engineering**, vol. 172, p. 1 – 13, 2021.

TOLEDO, A. G. R. **Biolixiviação do minério de calcopirita pela perspectiva da eletroquímica de semicondutores**. Tese de doutorado – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, 2022.

TOLEDO, A. G. R. *et al*. New insights into oxidative-reductive leaching of chalcopyrite concentrate using a central composite factorial design. **Minerals Engineering**, vol. 180, p. 1 – 21, 2022.

TOLEDO, A. G. R. *et al*. Semiconductor Aspects of Chalcopyrite and its Relevance for Copper Bioleaching: A Review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, vol. 45, nº 4, 2024.

TRASATTI, S. The Absolute Electrodepotential: An Explanatory Note. **Internationalunion of Pure and Applied Chemistry**, vol. 58, p. 955 – 966, 1986.

YANG, B. *et al*. Synergistic catalytic effects of visible light and graphene on bioleaching of chalcopyrite. **Royal Society of Chemistry Advances (RSC Adv.)**, vol. 7, nº 79, p. 49.838 – 49.848, 2017.

YANG, C. *et al*. Mixed Potential Plays a Key Role in Leaching of Chalcopyrite: Experimental and Theoretical Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 57, p. 1733 – 1744, 2018.

YANG, B. *et al*. Combined effects of jarosite and visible light on chalcopyrite dissolution mediated by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Science of The Total Environment**, vol. 698, p. 134 – 175, 2020.

YEPSEN, O., YÁÑEZ, J. e MANSILLA, H. D. Photocorrosion of copper sulfides: Toward a solar mining industry. **Solar Energy**, vol. 171, p. 106 – 111, 2018.

ZHANG, Y., *et al*. 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, 2020.

ZHAO, H. *et al*. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. **Minerals Engineering**, vol. 136, p. 140 – 154, 2019.

ZHAO, C. *et al*. Combined effect and mechanism of visible light and Ag^{+} on chalcopyrite bioleaching. **Minerals Engineering**, vol. 175, p. 107 – 283, 2022.

ZHOU, S. *et al*. Catalytic effect of light illumination on bioleaching of chalcopyrite. **Bioresource Technology**, vol. 182, p. 345 – 352, 2015.

ANEXO A – MEDIDAS DE INTENSIDADE DE LUZ DOS REFLETORE DE LED A DISTÂNCIAS DE 5, 10, 15, 20 E 25 CM.

Nível da intensidade	DISTÂNCIA (cm)									
	5		10		15		20		25	
	Cor	Lux	Cor	Lux	Cor	Lux	Cor	Lux	Cor	Lux
1	Vrm.	6.400	Vrm.	2.070	Vrm.	1.047	Vrm.	746	Vrm.	502
	Vrd.	15.660	Vrd.	6.770	Vrd.	2.870	Vrd.	1.815	Vrd.	1.308
	Az.	6.350	Az.	2.280	Az.	1.270	Az.	822	Az.	547
	Brc.	11.250	Brc.	4.720	Brc.	2.030	Brc.	1.400	Brc.	939
2	Vrm.	8.880	Vrm.	3.080	Vrm.	1.560	Vrm.	1.021	Vrm.	742
	Vrd.	21.600	Vrd.	9.420	Vrd.	4.900	Vrd.	2.640	Vrd.	1.784
	Az.	9.100	Az.	-	Az.	1.797	Az.	1.157	Az.	824
	Brc.	15.710	Brc.	6.720	Brc.	2.850	Brc.	1.787	Brc.	1.288
3	Vrm.	10.060	Vrm.	-	Vrm.	1.641	Vrm.	1.159	Vrm.	845
	Vrd.	24.200	Vrd.	10.470	Vrd.	5.500	Vrd.	2.960	Vrd.	1.995
	Az.	10.320	Az.	4.520	Az.	2.030	Az.	1.307	Az.	872
	Brc.	16.000	Brc.	7.310	Brc.	3.120	Brc.	1.952	Brc.	1.409
4	Vrm.	10.900	Vrm.	4.360	Vrm.	1.778	Vrm.	1.258	Vrm.	855
	Vrd.	25.900	Vrd.	11.250	Vrd.	5.920	Vrd.	3.190	Vrd.	2.140
	Az.	11.150	Az.	4.880	Az.	2.190	Az.	1.420	Az.	943
	Brc.	16.930	Brc.	7.750	Brc.	3.290	Brc.	2.060	Brc.	1.497
5	Vrm.	11.480	Vrm.	4.600	Vrm.	1.862	Vrm.	1.325	Vrm.	907
	Vrd.	27.100	Vrd.	11.770	Vrd.	6.180	Vrd.	3.330	Vrd.	2.240
	Az.	11.730	Az.	5.150	Az.	2.310	Az.	1.495	Az.	994
	Brc.	17.610	Brc.	8.080	Brc.	3.320	Brc.	2.150	Brc.	1.559

Fonte: elaborado pelo autor.