

**UNESP – Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química**

Riberto Nunes Peres

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CALCOPIRITA EM SOLUÇÃO
SALINA ÁCIDA UTILIZADA EM BIOLIXIVIAÇÃO**

**Araraquara
2016**

RIBERTO NUNES PERES

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CALCOPIRITA EM SOLUÇÃO SALINA
ÁCIDA UTILIZADA EM BIOLIXIVIAÇÃO

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

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
Coorientadora: Profa. Dra. Denise Bevilaqua

Araraquara
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

P434e Peres, Riberto Nunes
Estudo eletroquímico da calcopirita em solução salina ácida
utilizada em biolixiviação / Riberto Nunes Peres. –
Araraquara : [s.n.], 2016
158 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Assis Vicente Benedetti

Coorientador: Denise Bevilaqua

1. Calcopirita. 2. Voltametria. 3. Análise eletroquímica.
4. Espectroscopia de impedância. 5. Microscopia eletrônica de
varredura. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

RIBERTO NUNES PERES

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Química.

Araraquara, 27 de outubro de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
Instituto de Química - UNESP – Araraquara - SP



Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof.ª Dra. Daniela Gomes Horta
Instituto de Ciências e Tecnologia – UNIFAL, Poços de Caldas - MG

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Riberto Nunes Peres

Nascimento: 12 de maio de 1992

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Terra Rica – PR

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Riberto Peres e Helena Aparecida Cordeiro Nunes Peres

Endereço: Avenida Agostinho Sônego, n. 504, kit 11, Araraquara – SP

E-mail: ribertonunes@hotmail.com

ENDEREÇO PROFISSIONAL: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química de Araraquara, Rua Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha – 14800-060 - Araraquara – SP, Brasil. Telefone +55 (16) 3301-9782

Nome em citações bibliográficas: PERES, R. N.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2015 – 2016 - Mestrado em andamento em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Orientador: Assis Vicente Benedetti.

Coorientadora: Denise Bevilaqua.

2010 – 2014 - Graduação em Bacharelado e Licenciado em Química.

Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, Brasil.

Título: FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS A PARTIR DE TEOS E GPTMS ADITIVADOS COM ÍONS Ce^{3+}/Ce^{4+} PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO NA LIGA DE MAGNÉSIO AZ31.

Orientadora: Patrícia Hatsue Suegama.

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados

PERES, R. N.; CARDOSO, E. S. F.; MONTEMOR, M. F.; DE MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V.; SUEGAMA, P. H. Influence of the addition of SiO₂ nanoparticles to a hybrid coating applied on an AZ31 alloy for early corrosion protection. **Surface & Coatings Technology**, **303** (2016) 372-384.

Trabalho publicados em anais de eventos científicos

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

PERES, R. N.; MONTEMOR, M.F.; MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V.; SUEGAMA, P. H. Influência da concentração de íons cério (III) e (IV) em filmes híbridos na proteção contra a corrosão da liga de magnésio AZ31. In: 6th International Corrosion Meeting - INTERCORR 2016, 2016, Búzios. Intercorr 2016, 2016.

PERES, R. N.; MONTEMOR, M. F.; MELO, H. G.; SUEGAMA, P. H.; BENEDETTI, A. V. Estudo de diferentes filmes de TEOS e GPTMS sobre a liga de magnésio AZ31 em solução de cloreto. In: EBRATS 2015 - ENCONTRO E EXPOSIÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE, 2015, São Paulo. EBRATS 2015, 2015.

PERES, R. N.; MONTEMOR, M. F.; MELO, H. G.; SUEGAMA, P. H. Influência da adição de nanopartículas de SiO₂ em um filme híbrido na liga AZ31 na proteção contra a corrosão. In: INTERCORR 2014, 2014, Fortaleza. ABRACO, 2014.

PERES, R. N.; ARANHA, B. S. R.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.; SUEGAMA, P. H.; RAMIRES, I. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO DO AÇO CFF. In: ENEPEX - Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão, 2014, Dourados. ENEPEX, 2014.

PERES, R. N.; SUEGAMA, P. H. FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS A PARTIR DE TETRAETOXISSILANO (TEOS) E 3- GLICIDOXIPROPILTRIMETOXISILANO (GPTMS) EM LIGA DE MAGNÉSIO. In: Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão, 2013, Dourados. ENEPE. Dourados: UFGD, 2013.

Resumos publicados em anais de congressos

PERES, R. N.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; BEVILAQUA, D.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical study of chalcopyrite in salt solution of bioleaching. In: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XX SIBEE), 2015, Uberlândia. Electrochemical study of chalcopyrite in salt solution of bioleaching, 2015.

PERES, R. N.; BENEDETTI, A. V.; MONTEMOR, M. F.; MELO, H. G.; SUEGAMA, P. H. Estudo Eletroquímico de filmes depositados de TEOS/GPTMS na liga AZ31. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão. XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013.

SUEGAMA, P. H.; **PERES, R. N.;** MONTEMOR, M. F.; MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V.; CARDOSO, E. S. F. Comparison of electrochemical behavior between cerium conversion layer, hybrid films and Ce-hybrid films deposited on AZ31 alloy. In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão. XII Encontro da SBPMat, 2013.

CARDOSO, E. S. F.; **PERES, R. N.;** SUEGAMA, P. H.; ARAUJO, J. S. Estudo Eletroquímico da influência de nanopartículas de SiO₂ na liga AZ31. In: II Simpósio de Nanomateriais do Centro-Oeste - II SINACO, 2013, Bonito. II SINACO, 2013.

PERES, R. N.; CARDOSO, E. S. F.; SUEGAMA, P. H.; SANTILLI, C. V.; MONTEMOR, M. F. Study of the influence of MPTS concentration on TEOS/MPTS hybrid coating on WE54 in NaCl solution 0,1 mol L⁻¹. In: XI Encontro da SBPMat, 2012, Florianópolis. XI Encontro da SBPMat, 2012.

Apresentações de trabalho

PERES, R. N.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; BEVILAQUA, D.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical study of chalcopyrite in salt solution of bioleaching. 2015. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

PERES, R. N.; MONTEMOR, M. F.; MELO, H. G.; SUEGAMA, P. H.; BENEDETTI, A. V. Estudo de diferentes filmes de TEOS e GPTMS sobre a liga de magnésio AZ31 em solução de cloreto. 2015. (Apresentação de Trabalho/Outra).

PERES, R. N.; MONTEMOR, M. F.; MELO, H. G.; SUEGAMA, P. H. Influência da adição de nanopartículas de SiO₂ em um filme híbrido na liga AZ31 na proteção contra a corrosão. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

PERES, R. N.; BENEDETTI, A. V.; MONTEMOR, M. F.; MELO, H. G.; SUEGAMA, P. H. Estudo Eletroquímico de filmes depositados de TEOS/GPTMS na liga AZ31. 2013. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

PERES, R. N.; SUEGAMA, P. H. FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS A PARTIR DE TETRAETOXISSILANO (TEOS) E 3-GLICIDOXIPROPILTRIMETOXISILANO (GPTMS) EM LIGA DE MAGNÉSIO. 2013. (Apresentação de Trabalho/Outra).

PERES, R. N.; CARDOSO, E. S. F.; SUEGAMA, P. H.; SANTILLI, C. V.; MONTEMOR, M. F. Study of the influence of MPTS concentration on TEOS/MPTS hybrid coating on WE54 in NaCl solution 0,1 mol L⁻¹. 2012. (Apresentação de Trabalho/Outra).

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

Ebrats 2015 - Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície.

INTERNATIONAL WORKSHOP ON CORROSION AND ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH. 2015.

XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XX SIBEE) 2015.

INTERCORR 2014.

Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão 2011.

XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica 2013.

14º Ebrats 2012 - Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície e do III Interfinish Latino-Americano. 2012. (Congresso).

XI Encontro da SBPMat 2012.

II Ciclo de palestras sobre desafios e perspectivas da formação de professores de ciências e matemática. 2010.

III Semana Integrada de Química UEMS-UFMG: Avanços Científicos e Tecnológicos. 2010.

Dedico...

Aos meus pais, e familiares, e a minha namorada. Por todo apoio incondicional em todo esse processo de formação. E a todas as pessoas que passaram e foram importantes nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço em primeiro lugar a Deus que me proporcionou todas as chances, desafios e realizações, além de conhecer pessoas especiais e superar todos os percalços durante o mestrado.
- À minha família, meus pais *Riberto Peres* e *Helena Aparecida Cordeiro Nunes Peres*, pelo total incentivo e força durante todo este tempo e encarar junto comigo esse desafio. E a minha irmã *Heline* (謝謝妹妹), por todas as conversas e discussões. Também a minha família como um todo, aos meus avós e tios que muitas vezes me deram força e apoio.
- Especialmente a minha namorada *Taíssa*, por toda paciência, carinho, companheirismo e apoio incondicional.
- Ao meu orientador, *Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti*, pela orientação, paciência, disposição, ensinamentos, e incentivos durante todo esse período que possibilitaram meu amadurecimento pessoal e profissional. E o exemplo de caráter e conduta ética e profissional.
- A Profa. *Dra. Denise Bevilaqua*, pela co-orientação e apoio no desenvolvimento de atividades durante o mestrado.
- Ao *Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara* pela disposição, ensinamentos e apoio no laboratório.
- À Profa. *Dra. Patrícia Hatsue Suegama*, nas conversas produtivas e o apoio no decorrer deste período.
- Aos meus colegas e amigos de Araraquara e companheiros de laboratório do GEMAT, em especial, Fernando, Haroldo e Jéssica, pessoas que tive o prazer de conviver, e que muitas vezes me proporcionaram bons momentos. A todos do laboratório BAMMA, sob a coordenação da Profa. *Dra. Denise Bevilaqua*, em especial, a Josiane, Laize e Milena, que me auxiliariam no desenvolvimento do trabalho.
- Aos meus amigos de Terra Rica, que mesmo sem muito tempo e disponibilidade para o convívio sempre me apoiaram nos meus desafios.
- Agradeço aos pesquisadores *Dr. Vicent Vivier* e *Dra. Nadine Pébère* das Universidade Pierre et Marie Curie e Universidade de Toulouse, respectivamente pela colaboração nas discussões dos resultados.

- A banca da qualificação composta por Profa. Dra. Hideko Yamanaka e Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi, que enriqueceram esse estudo com suas relevantes contribuições.
- A todos os funcionários: da Seção Técnica de Pós-Graduação e da biblioteca do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.
- Agradeço ao LMA-IQ e ao GFQM pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura e medidas de difração de Raios X."
- Enfim a todas as pessoas que contribuíram de forma direta e indireta para realização deste trabalho.

...MUITO OBRIGADO!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

RESUMO

A calcopirita (CuFeS_2) é o sulfeto de cobre mais abundante na natureza e pertence ao grupo mais explorado de minerais de cobre, representando cerca de 70% do total de cobre disponível. O objetivo deste trabalho foi estudar as principais etapas de oxidação e redução de calcopirita sólida em solução salina ácida utilizada em biolixiviação usando técnicas eletroquímicas e caracterizar morfológica, química e fisicamente a superfície do eletrodo, a fim de atribuir os diferentes eventos eletroquímicos. Para os estudos eletroquímicos foram utilizadas as técnicas: voltametria linear (LSV) e voltametria cíclica (CV), cronoamperometria (CA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em diferentes intervalos de potencial ou a diferentes valores de potenciais. A caracterização das diferentes espécies formadas em cada condição de potencial ou experimental foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microanálise (EDS), difração de raios X (XRD), com o propósito de investigar os fenômenos que ocorrem na superfície da calcopirita sólida e propor possíveis reações envolvidas na lixiviação química. Após os diferentes ensaios eletroquímicos, foi realizada a análise do eletrólito por espectrometria de absorção atômica (AAS) para determinar as concentrações dos íons ferro e cobre em solução. Os voltamogramas cíclicos mostraram mais de 15 picos de corrente diferentes no intervalo de potencial entre +1,5 e -1,5 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Nas voltametrias cíclicas de baixa velocidade e no sentido de potencial (E) positivo do que o de circuito aberto (E_{OCP}), a análise da superfície apresentou uma camada rica em sulfeto de cobre e a AAS detectou íons cobre e ferro em solução, enquanto que na varredura no sentido de $E < E_{\text{OCP}}$ a superfície indicou a presença de um filme rico em enxofre e a AAS encontrou maiores concentrações de íons de ferro e cobre em solução. As voltametrias lineares até +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} seguidas de análise da superfície e da solução mostraram que o produto formado pode ser fosfato de ferro ou polissulfetos e para potenciais superiores predomina a formação de enxofre elementar. Os diagramas de impedância eletroquímica mostraram que quanto maior era o potencial das voltametrias lineares menores eram os valores de resistência do material. Para cronoamperometria de 12 h os resultados mostraram que até 0,45 V não se detectou a formação de produto sobre a calcopirita nem íons de ferro ou cobre em solução. Nas cronoamperometrias para potenciais negativos foi observado que quanto mais negativo era o potencial maior foi a corrente catódica. Nas cronoamperometria de 0,85 V e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} observou-se uma diminuição de corrente no início e depois o aumento da corrente até o final do ensaio eletroquímico.

PALAVRAS-CHAVE: Calcopirita. Voltametria linear e cíclica. Cronoamperometria. Espectroscopia de impedância eletroquímica. Caracterização morfológica.

ABSTRACT

The chalcopryrite (CuFeS_2) is the most abundant copper sulfide in nature and belongs to the exploited group of copper minerals, accounting for about 70% of the total available copper. The aim of this work was to study the main oxidation and reduction steps of solid chalcopryrite in acidic saline solution used in bioleaching using electrochemical techniques, and to characterize morphological, chemical and physically the surface of the electrode in order to assign the different electrochemical events. The following electrochemical techniques were used: linear sweep (LSV) and cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in different potential intervals or at different potential values. The characterization of the different species formed in each potential or experimental condition was performed by scanning electron microscopy (SEM) and microanalysis (EDS), X-ray diffraction (XRD), in order to investigate the phenomena occurring on solid chalcopryrite surface and proposing possible reactions involved in chemical leaching. After the different electrochemical tests, the analysis of the electrolyte was performed by atomic absorption spectrometry (AAS) to determine the concentrations of iron and copper ions in solution. The cyclic voltammograms showed more than 15 different current peaks in the potential range between +1.5 and -1.5 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. In cyclic voltammetry at low speed and going to the potential (E) more positive than the open circuit potential (E_{OCP}), the surface analysis showed a layer rich in copper sulfide and AAS analysis found copper and iron ions in solution, while scanning in the opposite direction, $E < E_{\text{OCP}}$, the surface analysis indicated the presence of a film rich in elemental sulfur and AAS detected higher concentration of iron and copper ions in solution. The linear sweep voltammetry to +0.65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} followed by analysis of both the surface and the solution showed that iron phosphate and polysulfides can be formed and at higher potential prevails the formation of elemental sulfur. The electrochemical impedance diagrams show that the higher the potential values of the linear voltammetry, the lower are the values of the modulus of impedance. Chronoamperometry results for 12 h showed that up to 0.45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} neither products on the electrode nor copper and iron ions in solution were detected. For chronoamperometry tests at 0.85 V and 1.0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} the current density decreased at the beginning, and then increased until the end of the electrochemical assay.

KEYWORDS: Chalcopryrite. Linear sweep and cyclic voltammetry. Chronoamperometry. Electrochemical impedance spectroscopy. Morphological characterization.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação da estrutura da célula unitária da calcopirita. S: 34
esferas cinza maiores; Fe: esferas cinza menores e Cu: esferas pretas.
- Figura 2** - Foto da célula eletroquímica tipo TAIT com três eletrodos. 47
- Figura 3** - Calcopirita antes dos ensaios eletroquímicos: (A) imagem de 52
elétrons secundários, (B) imagem de elétrons retroespalhados e (C)
espectro e mapas elementares de O, Cu, P, S, Ca e Fe das diferentes
fases presentes na calcopirita.
- Figura 4** - VCs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo 54
(A) ou potencial negativo (B) no intervalo de +1,0 até -1,0
V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, a 20 mV s⁻¹.
- Figura 5** - VCs da calcopirita iniciando a varredura no sentido de 55
potenciais positivos (A) e potenciais negativos (B) entre +1,0 e -1,0
V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 0,01 \text{ mV s}^{-1}$.
- Figura 6** - Imagens de elétrons secundários (A) da superfície da 56
calcopirita após o ensaio de CV com início em E_{OCP} e indo em direção a
potenciais positivos, $v = 0,01 \text{ mV s}^{-1}$; (B) material particulado presente na
solução após a CV; (C) Espectro de EDS da superfície mostrada na figura
6A; (D) Espectro de EDS da superfície mostrada na figura 6B.
- Figura 7** - Imagens da superfície da calcopirita após ensaios de CV 57
iniciando a varredura no sentido de potenciais negativos em relação ao
E_{OCP}: (A) imagem de elétrons secundários da superfície; (B) espectro de
EDS da superfície; (C) mapas dos elementos O, Cu, P, S, e Fe da
superfície da fig. 7A; (D) imagem de elétrons secundários do resíduo em
pó obtido da solução; (E) espectro de EDS da superfície da figura 7D.
- Figura 8** - CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} e indo na direção de 60
potencial mais positivo: 0,65/0,85/1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} até -0,25
V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, a 20 mV s⁻¹.
- Figura 9** - CVs da calcopirita iniciando em E_{OCP} e varrendo no sentido de 60
potenciais positivos ou negativos entre 0,60 V e 0,10 V, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 10 - CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} e varrendo no sentido de 61
potenciais positivos (A) e negativos (B) entre 0,60 e -1,2
V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, 20 mV s⁻¹.

Figura 11 - CV da calcopirita iniciando no E_{OCP} e varrendo no sentido de 62
potenciais positivos entre +1,5 e -1,5 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20$ mV s⁻¹.

Figura 12 - CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} e varrendo no sentido de 63
potenciais positivos (A) e negativos (B) entre +0,60 e -0,75
V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20$ mV s⁻¹.

Figura 13 - (A) CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de 64
potenciais positivos e negativos entre 0,30 e -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B)
CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potenciais positivos e
negativos entre 0,30 V e -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20$ mV s⁻¹.

Figura 14 - (A) CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de 64
potenciais positivos e negativos entre 0,30 e -0,30 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, (B)
CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potenciais positivos e
negativos entre 0,40 e -0,10 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20$ mV s⁻¹.

Figura 15 - CVs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo 66
(A) com 5 e (B) com 20 ciclos de varredura consecutivos e na direção de
potencial negativo (C) com 10 ciclos consecutivos, no intervalo de +1,0 V
até -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20$ mV s⁻¹.

Figura 16 - CVs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo 67
(A) e de potencial negativo (B) no intervalo de +1,0 e -1.0
V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 1$ mV s⁻¹.

Figura 17 - CVs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo 68
(A) ou de potencial negativo (B) no intervalo de +1,0 a -1.0
V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 5$ mV s⁻¹.

Figura 18 - CVs da calcopirita no intervalo de +1,0 V a -1,0 69
V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, iniciando na direção de potencial positivo (A) ou de
potencial negativo (B), $v = 10$ mV s⁻¹; iniciando na direção de potencial
positivo (C) ou de potencial negativo (D), $v = 50$ mV s⁻¹.

Figura 19 - (A) Gráfico de E_p vs $\ln v$ (B) Gráfico de $\ln i_p$ vs $\ln v$ dos picos catódicos I, II e IV em diferentes em velocidades. 71

Figura 20 - (A) Gráfico de E_p vs $\ln v$ (B) Gráfico de $\ln i_p$ vs $\ln v$ dos picos anódicos V, VI, VII, VIII e IX em diferentes em velocidades. 73

Figura 21 - CVs da calcopirita no intervalo de -0,75 V até 0,65 V, iniciando na direção de potencial negativo com diferentes tempos de interrupção da varredura em -0,55 V, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 75

Figura 22 - CVs da calcopirita no intervalo de +1,5 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} até (A) -0,30, (B) -0,50 e (C) -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, iniciando na direção de potencial positivo com diferentes tempos de pausa em +1,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}: (A e B) 1 minuto e (C) 5 minutos, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 76

Figura 23 - (A) CV da calcopirita de 0,25 a 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e a varredura inversa até 0,0 V a $v = 0,01 \text{ mV s}^{-1}$; (B) Imagem de elétrons secundários da superfície após o ensaio de CV; (C) microanálise por EDS da superfície do mineral; (D) imagem de elétrons secundários do pó em suspensão na solução após o ensaio de CV; (E) microanálise por EDS do pó. 80

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos da calcopirita obtidos com a aplicação de diferentes programas de potencial inseridos na figura: (A) CV da calcopirita com aplicação do programa de potencial com 20 min em -0,20 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B) CV da calcopirita aplicando o programa de potencial inserido na figura, com pausa nos potenciais de -0,20 e +0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} por 20 minutos, $v=0,01 \text{ mV s}^{-1}$; (C) cronoamperograma da calcopirita com pausa de 20 min em +0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} após o ensaio de CV da figura B. 81

Figura 25 - (A) imagem de elétrons secundários da superfície após a CV da figura 24A, (B) mapas dos elementos S, Cu, O, Si e Fe da superfície mostrada na fig. 25A; (C) espectro da análise de EDS sobre a superfície da amostra. 82

Figura 26 - (A) imagem de elétrons secundários da superfície da calcopirita após a CV da figura 24B, (B) mapas dos elementos O, S, Fe, P, Cu presentes na superfície mostrada fig. 26A. (C) espectro de EDS da superfície da amostra.

Figura 27 - Diagramas de EIS para as amostras após CV com pausas de 20 min em 0,70 V ou -0,20 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} na solução salina: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e log |Z| vs log (f).

Figura 28 - CVs da calcopirita no intervalo de +0,25 a: (A) -0,30; (B) -0,35; e (C) -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 29 - VC da calcopirita no intervalo de 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} até (A) -0,65; (B) -0,70; (C) -0,75; e (D) -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, iniciando na direção de potenciais negativos, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 30 - CVs da calcopirita no intervalo de 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a (A) 0,65; (B) 0,70; (C) 0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com inversão de potencial em -0,10 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; e (D) CV da figura 30A com adição de 10 mmol L⁻¹ de íons Fe³⁺, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 31 - CVs da calcopirita no intervalo de 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com inversão de potencial em: (A) 0,04; (B) 0,05; (C) 0,06; (D) 0,08 e (E) 0,10 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, iniciando na direção de potencial positivos, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 32 - CVs da calcopirita no intervalo de 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com inversão de potencial em -0,1 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e ocorrendo a reversão da varredura de potencial em: (A) 0,20; (B) 0,25; (C) 0,30 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 33 - CVs da calcopirita no intervalo de 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com inversão de potencial em -0,1 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e com a reversão da varredura em diversos valores de potencial V/ Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}: (A) 0,20; (B) 0,28. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 34 - CVs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo 93
no intervalo de +1,0 a -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e na presença
de argônio: (A) com agitação da solução; (B) sem agitação da solução;
(C) comparação dos CVs com e sem agitação no 1º ciclo de varredura;
(D) comparação dos CVs com e sem agitação no 2º ciclo de varredura.

Figura 35 - (A) LSV da calcopirita de 0,25 a 0,585 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 96
0,01 mV s^{-1} , (B) imagem de elétrons secundários da superfície após a
LSV, (C) espectro da análise de EDS sobre a superfície da amostra e (D)
mapas dos elementos O, S, Fe, Cu e C da superfície mostrada fig. 35B.

Figura 36 - (A) LSV da calcopirita de +0,25 a +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 97
0,01 mV s^{-1} ; (B) imagem de elétrons secundários da superfície após a VL;
(C) espectro de EDS da superfície da amostra; (D) mapas da região da
figura 36B dos elementos O, S, Fe, Cu e P.

Figura 37 - (A) LSV da calcopirita de +0,25 a 0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 99
0,01 mV s^{-1} ; (B) imagem de elétrons secundários da superfície após a
LSV; (C) espectro de EDS da superfície da amostra; (D) mapas da região
da figura 37B dos elementos O, S, Fe, Cu, Si e P; (E) espectro de EDS do
ponto 1 da figura 37B.

Figura 38 - (A) LSV da calcopirita entre 0,25 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 101
0,01 mV s^{-1} (B) Imagem de elétrons secundários da superfície após a
LSV; (C) espectro de EDS da superfície mostrada na fig. 38B.

Figura 39 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e 103
ajuste do EEC (linha sólida) para as amostras de potenciais 0,585, 0,65,
0,85 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, obtidos após LSV a 0,01 mV s^{-1} em
solução A do meio T&K: (A) diagramas no plano complexo; (B) Bode ϕ e
 $\log |Z|$ vs. $\log (f)$; (C) Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os
diagramas de EIS de todas as amostras.

Figura 40 - Diagramas de EIS obtidos em solução A do meio T&K após LSV a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ para as amostras de potenciais +0,585, +0,65, +0,85, e +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, obtidos e aplicando os potenciais finais das LSVs: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$. 106

Figura 41 - (A) CV do carbono vítreo com 5 mmol L^{-1} de Na₂S na solução A do meio T&K, obtido a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$; (B) imagem SEM de elétrons secundários da superfície do eletrodo de trabalho após CV. 107

Figura 42 - (A) LSV da calcopirita entre +0,25 e -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$; (B) imagem SEM de elétrons secundários da superfície do mineral após a LSV; (C) espectro de EDS da superfície da amostra e (D) mapas dos elementos Cu, S, Fe e O da fig. 42B. 108

Figura 43 - (A) LSV da calcopirita entre +0,25 V e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$; (B) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a LSV; (C) imagem SEM de elétrons secundários do pó formado durante o ensaio de LSV; (D) mapas dos elementos Cu, S e O da fig. 43B; (E) espectro de EDS do material da superfície da fig. 43B; (F) espectro de EDS do pó observado na fig. 43C. 110

Figura 44 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e ajuste do EEC (linha sólida) para as amostras de potenciais -0,50 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} obtidos após LSV a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ no eletrólito: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$; (C) EEC que se ajusta aos dados experimentais de EIS. 112

Figura 45 - Diagramas de EIS em solução A do meio T&K para as amostras obtidas nos potenciais de -0,50 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} após a varredura linear, aplicando os potenciais do final da varredura: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$. 113

Figura 46 - Cronoamperogramas da calcopirita aplicando diferentes valores de potenciais (A) em solução salina na presença de oxigênio, (B) em solução salina na ausência de oxigênio. 115

Figura 47 - Cronoamperogramas da calcopirita obtidos pela aplicação dos seguintes valores potenciais: +0,45, +0,65, +0,85 e +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} por 12 horas.

Figura 48 - (A) Imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a polarização em +0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B) espectro de EDS da fig. 48A; (C) mapas dos elementos Cu, Fe, S da fig. 48A; (D) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a polarização em +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (E) espectro de EDS da fig. 48D; (F) mapas dos elementos Cu, Fe, S, P e O da fig. 48D.

Figura 49 - (A) imagem de elétrons secundários da superfície após a CA 0,85 V; (B) espectro de EDS da fig. 49A; (C) imagem de elétrons secundários da superfície após a CA 1,0 V; (D) espectro de EDS da fig. 49C.

Figura 50 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e ajuste do EEC (linha sólida) obtidos aplicando o respectivo E_{OCP} após CA (0,45, 0,65, 0,85 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) de 12 h em solução A do meio T&K: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e log |Z| vs log (f).

Figura 51 - Diagramas de EIS com dados experimentais obtidos após CA de 12 h aplicando o potencial usado na cronoamperometria, em solução A do meio T&K para as amostras CA (0,45, 0,65, 0,85 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}): (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e log |Z| vs log (f).

Figura 52 - Cronoamperogramas da calcopirita aplicando diferentes valores potenciais, V//Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}: -0,40, -0,60, -0,70 e -0,80 durante 12 horas.

Figura 53 - (A) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B) espectro de EDS da fig. 53A; (C) mapas dos elementos Cu, Fe, S da fig. 53A; (D) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a CA -0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (E) espectro de EDS da fig. 53D; (F) mapas dos elementos Cu, O e S da fig. 53D.

Figura 54 - (A) Imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a CA -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B) espectro de EDS da fig. 54A; (C) mapas dos elementos Cu, Fe, S e O da fig. 54A; (D) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a CA -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (E) espectro de EDS da fig. 54D; (F) mapas dos elementos Cu, O e S da fig. 54D. 126

Figura 55 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos), dados experimentais após o KKT (X) e ajuste do EECs (linha sólida) obtidos após CAs nos diferentes potenciais (-0,40, -0,60, -0,70 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) durante 12 h em solução salina aplicando o E_{OCP} na EIS: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$. 128

Figura 56. - Circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajustar os diagramas de EIS: (A) Para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B) Para as amostras CA -0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, CA -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; CA -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e CAs aplicando o potencial da cronoamperometria; (C) para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} aplicando potencial -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. 128

Figura 57 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos), dados experimentais após o KKT (X) e ajuste do EEC (linha sólida) obtidos após CA de 12 h em solução salina para as amostras em os potenciais aplicados foram (V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}): -0,40, -0,60, -0,70 e -0,80 com aplicação do potencial da cronoamperometria: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$. 132

Figura 58 - Diagramas de EIS da calcopirita em solução A do meio T&K aerada: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$. 134

Figura 59 - Mapas das concentrações de ferro e cobre em função do potencial após os diferentes ensaios eletroquímicos: (A) no eletrólito; (B) na superfície. 139

Figura 60 - Difratoimetrias de raios X de diferentes amostras após os 142 ensaios eletroquímicos: (A) CV1C positiva, (B) CV1C negativa, (C) CV1,0-0,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, (D) LSV 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, (E) LSV 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, (F) LSV -0,50 V e (G) LSV -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidades dos reagentes para a solução A do meio T&K.	46
Tabela 2 - Equações da reta (A) Gráfico de E_p vs $\ln v$ (B) Gráfico de $\ln i_p$ vs. $\ln v$ dos picos catódicos I, II e IV.	71
Tabela 3 - Equações da reta (A) Gráfico de E_p vs $\ln v$ (B) Gráfico de $\ln i_p$ vs $\ln v$ dos picos anódicos V, VI, VII, VIII e IX.	73
Tabela 4 - Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com ECC para as amostras de LSV, os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	105
Tabela 5 - Parâmetros do EEC que se ajusta aos dados experimentais dos diagramas de impedância para as amostras nos potenciais -0,50 e -0,80 V/Ag AgCl KCl _{3mol/L} ; os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	112
Tabela 6 . Parâmetros do EEC ajustado para os diagramas de impedância das amostras de CA; erros percentuais relativos às estimativas de cada componente entre parênteses.	121
Tabela 7 - Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE para as amostras de CA negativas em relação potencial de estabilização. Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	130
Tabela 8 - Parâmetros dos ajustes dos diagramas de impedância com EEC para as amostras de CA em cu foram aplicados potenciais negativos, mas o mesmo dos cronoamperogramas. Os erros percentuais relativos às estimativas de cada elemento do circuito estão entre parênteses.	133
Tabela 9 - Parâmetros dos ajustes dos diagramas de impedância com EEC para a calcopirita em solução A por diversos tempos de imersão. Os erros percentuais relativos às estimativas de cada elemento do circuito estão entre parênteses.	135

Tabela 10 - Concentrações de ferro e cobre e as massas destes íons nas 138
soluções após diferentes testes eletroquímicos: voltametria cíclica,
voltametria linear e cronoamperometria.

Tabela 11 - Diferentes ensaios eletroquímicos na mesma faixa de 149
potencial, com composição atômica da superfície em cada ensaio e
concentração de ferro e cobre da solução.

Tabela 12 - Equações químicas sugeridas com base nos resultados desta 150
dissertação e na literatura.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
E_{OCP}	Potencial de circuito aberto
CPE	Elemento de fase constante
R	Resistor
Z_{imag}	Componente imaginário da impedância
Z_{real}	Componente real da impedância
F	Frequência
Hz	Hertz
m	mili
V	Volt
$mol\ L^{-1}$	Concentração em quantidade de matéria
h	Hora
Φ	Ângulo de fase
χ^2	Qui-quadrado
E	Potencial
k	Quilo (10^3)
$ Z $	Módulo de impedância
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
SCE	Eletrodo de calomelano saturado
A	Ampère
I	Corrente
Ω	Ohm
cm^2	Centímetro quadrado
μ	Micro
T	Tempo
Eq	Equação
KKT	Transformadas de Kramers-Kroning
EEC	Circuito elétrico equivalente
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	espectroscopia de dispersão de energia de raios X
AF	Alta Frequência
MF	Média Frequência

BF	Baixa Frequência
CV	Voltametria cíclica
LSV	Voltametria linear
CA	Cronoamperometria
AAS	Espectrometria de absorção atômica
XRD	Difração de raios X
<i>At. ferrooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
J	Joule
eV	Elétron-Volt
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
T&K	Tuovinen e Kelly
rpm	Rotação por minuto
rms	Root mean square

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	30
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
2.1 Calcopirita	34
2.2 Compostos Intermediários	38
2.3 Adição de íons/compostos na dissolução do mineral	41
3 OBJETIVOS	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Amostra e eletrólito	46
4.2 Ensaios Eletroquímicos: eletrodos, célula eletroquímica	46
4.3 Técnicas eletroquímicas	47
4.4 Estudos morfológicos e de composição química	49
4.5 Análise do eletrólito	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Caracterização do mineral	51
5.1.1 Morfologia do mineral calcopirita	51
5.1.2 Potencial em Circuito Aberto (E_{OCP})	52
5.2 Voltametria Cíclica (CV – <i>Cyclic Voltammetry</i>)	53
5.2.1 Voltametria cíclica entre +1,0 e -1,0 V/Ag AgCl KCl _{3mol/L}	53
5.2.2 Voltametria cíclica em diferentes intervalos de potenciais a 20 mV s ⁻¹	59
5.2.3 Voltametria cíclica em vários ciclos	65
5.2.4 Voltametria cíclica em outras velocidades de varredura de potencial	66
5.2.5 Voltametria cíclica com programas complexos de perturbação do potencial	74
5.2.5.1 Programas de potencial aplicados em condição potenciodinâmica de varredura do potencial (20 mV s ⁻¹)	74

5.2.5.2 Programa de potencial aplicado em condição quase-potenciostática de varredura de potencial ($0,01 \text{ mV s}^{-1}$).....	78
5.2.6 Voltametria cíclica com inversão do sentido da varredura de potencial próximo aos picos característicos.....	85
5.2.7 Voltametria cíclica com agitação da solução	92
5.3 Voltametria Linear (LSV – linear sweep voltammetry)	94
5.3.1 Voltametria linear para potenciais superiores ao E_{OCP} a $v = 0,01 \text{ mV s}^{-1}$...	94
5.3.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica após as LSV para potenciais superiores ao E_{OCP}	101
5.3.3 Voltametria linear para potenciais inferiores ao E_{OCP} obtida a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$	107
5.4 Cronoamperometria (CA)	114
5.4.1 Cronoamperometria para tempos curtos	114
5.4.2 Cronoamperometria para potenciais superiores ao E_{OCP} e tempo de 12 horas.....	115
5.4.3 Cronoamperometria para potenciais inferiores ao E_{OCP} e tempo de 12 horas.....	123
5.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy) da calcopirita polida em função do tempo de imersão	133
5.5 Absorção Atômica (AAS – Atomic Absorption Spectrometry)	135
5.6 Difração de raios X (XRD).....	140
5.7 Interpretações dos processos eletroquímicos na calcopirita.....	143
6 CONCLUSÕES	151
REFERÊNCIAS.....	153

1 INTRODUÇÃO

Cobre (Cu) é o terceiro metal mais utilizado no mundo depois de ferro e alumínio (MAJUSTE, 2011). Propriedades tais como elevada ductilidade e maleabilidade, condutividade térmica e resistência à corrosão fazem com que o cobre tenha diversas aplicações, quer sob a forma metálica ou de ligas metálicas. Os materiais produzidos a partir de cobre são largamente utilizados em indústrias de construção, geração de energia, telecomunicações, transporte, dispositivos de consumo/produtos gerais e alta tecnologia (MAJUSTE, 2011).

Em um futuro próximo, o mercado global pode enfrentar uma constante falta deste metal. Segundo as previsões (MAJUSTE, 2011), a demanda mundial de cobre vai superar a oferta a partir de 2018. Entre as principais razões para a diminuição da produção de cobre está a diminuição da quantidade dos minérios de alto teor de cobre nos depósitos mundiais de minério.

Os depósitos de cobre são largamente distribuídos no mundo, mas aproximadamente 42% da produção mundial de cobre são provenientes do Chile e do Peru. No Brasil, os principais depósitos estão localizados nos estados do Pará, Goiás, Bahia (MAJUSTE, 2011). Entretanto, os processos convencionais de extração, conhecidos como pirometalurgia, um processo no qual os minérios e metais são aquecidos para produzir um produto mais puro e refinado, utilizam uma elevada quantidade de energia para extração do cobre, e causam vários impactos ambientais e, principalmente, danos à saúde devido à produção de águas ácidas, material particulado e gases poluentes (DELFINO, 2015).

Os principais estados brasileiros onde ocorre a extração de cobre são Pará, Bahia e Goiás, na quantidade de aproximadamente 350 mil toneladas de cobre no ano de 2015 (DNPM, 2015). O preço médio da tonelada comercializada no Brasil em 2015 foi superior a R\$6000,00. A maior parte do cobre é exportada para diversos países, e a China e Japão são os principais importadores deste material (DNPM, 2015).

Entre 80-85% do cobre são produzidos por meio de processos pirometalúrgicos, nos quais a obtenção e refinação dos metais são feitos por meio de calor. Entretanto, muita atenção tem sido dada às rotas de processamento hidrometalúrgico. A extração hidrometalúrgica do cobre a partir de calcopirita é considerada tanto mais econômica como ecológica em relação aos processos

pirometalúrgicos, especialmente quando os minerais de sulfeto de cobre estão presentes em baixo teor no minério. Em particular, a biolixiviação é uma tecnologia em desenvolvimento que tem sido aplicada com sucesso para os óxidos de cobre e sulfetos de cobre secundários em um número significativo de operações em todo o mundo, mas ainda não está sendo aplicada com sucesso em escala industrial para a calcopirita (WATLING, 2006; LIU; LI, 2010; MAJUSTE, 2011; LI et al., 2013).

Uma das causas do processo de lixiviação da calcopirita não ter sido adotado em escala industrial é devido à cinética de lixiviação, que é extremamente lenta. Por isso, há necessidade de se compreender melhor a cinética e o mecanismo de lixiviação da calcopirita para implementar a lixiviação hidrometalúrgica industrialmente. Em consequência, a evolução dos referidos processos para plantas industriais tem sido lenta, apesar da eficácia reconhecida em escala laboratorial (LIU; LI, 2010; MAJUSTE, 2011; LI et al., 2013).

A partir da década de 1950 surgiu a Biohidrometalurgia, e dentro dela a biolixiviação como uma alternativa adequada e promissora para a recuperação de metais de sulfetos minerais. Este processo consiste na utilização de microrganismos capazes de promover a solubilização de determinados componentes presentes na amostra mineral. A potencialidade da lixiviação bacteriana decorre de uma série de fatores como (WATLING, 2006; HORTA, 2008; LIU; LI, 2010; MAJUSTE, 2011; LI et al., 2013):

- Utilização de baixa quantidade de insumos comparada aos processos hidrometalúrgicos convencionais (ácidos e agentes oxidantes), em que a própria bactéria produz tais insumos a partir de substratos presentes no referido minério;
- Baixo consumo de energia, se comparado a um processo pirometalúrgico;
- Requerimento de equipamentos e procedimentos operacionais simples;
- Reduzida necessidade de mão de obra especializada na operação;
- Ausência de problemas relacionados à emissão de SO_2 como ocorre no processo pirometalúrgico;
- A utilização de rejeitos de processamento mineral ou de minérios de baixo teor;
- A biohidrometalurgia pode ser, ainda, uma alternativa para o aproveitamento de jazidas de pequeno porte, ou de localização adversa, ou seja, longe de centros com infraestrutura adequada.

Os microrganismos utilizam as espécies minerais como fonte energética para seu metabolismo, permitindo assim a recuperação do metal de interesse. A bactéria mais estudada nesse contexto é a *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*At. ferrooxidans*), capaz de sobreviver em meios ácidos com elevadas concentrações de metais e oxidar compostos reduzidos de enxofre (S_2^{2-} , S_n^{2-} , S^0) ou íons ferrosos (Fe^{2+}) para retirar os elétrons necessários ao seu metabolismo (DELFINO, 2015).

A calcopirita ($CuFeS_2$) é o sulfeto de cobre mais abundante na natureza e pertence ao grupo mais explorado de minerais de cobre, representando cerca de 70% do total de cobre disponível (HORTA, 2008; LI et al., 2013). O mineral possui propriedades de um semicondutor do tipo n, assim quando o oxigênio ou outros íons oxidantes estão presentes pode ocorrer oxidação da calcopirita. Estas oxidações eletroquímicas alteram amplamente a exploração e o aproveitamento de sulfetos pelo homem. Dessa forma, não surpreende que uma grande quantidade de trabalhos tenha sido publicada sobre o comportamento eletroquímico da calcopirita (KLAUBER, 2008; LIU; LI, 2010; BEVILAQUA et al., 2013; LI et al., 2013; CRUNDWELL, 2015; ZHAO et al., 2015a; ZHAO et al., 2015b; ARENA et al., 2016).

A dissolução da calcopirita é um processo complexo uma vez que são detectados alguns compostos intermediários (não-estequiométricos, polissulfetos, bornita (Cu_5FeS_4), calcocita (Cu_2S) ou covelita (CuS)) durante a biolixiviação. Assim, durante a dissolução, o enxofre pode ser oxidado em várias etapas, pois possui diferentes estados de oxidação, chegando até a formação de ácido sulfúrico, podendo resultar em outras espécies de enxofre tais como tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), sulfitos (SO_3^{2-}) que foram detectados em solução, além de se obter o enxofre elementar (S^0) e jarosita ($XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ onde $X = K^+$, NH_4^+ , Na^+ ou H_3O^+) como produtos durante o processo de biolixiviação.

Apesar do título do trabalho falar sobre biolixiviação, não foram realizados testes de biohidrometalurgia, apenas utilizou-se a solução A do meio T&K como eletrólito para os ensaios eletroquímicos. Esta solução é parte do meio utilizado para crescimento de diferentes microrganismos. Para informações sobre a evolução da biohidrometalurgia ou biolixiviação podem ser consultados (EHRlich, 2004; BRIERLEY; BRIERLEY, 2013; WATLING, 2006).

Há grande necessidade de analisar os produtos intermediários formados sobre a calcopirita, mesmo que a análise seja *ex situ*, e estudar esse mineral por

diferentes técnicas (eletroquímicas, morfológicas, caracterização química) para entender detalhes dos processos que envolvem a lixiviação de calcopirita. O objetivo principal desta dissertação foi estudar os vários estágios de oxidação e redução de calcopirita sólida em solução salina empregando técnicas eletroquímicas e de caracterização morfológica, química, buscando atribuir os diferentes eventos eletroquímicos. Há muitos trabalhos sobre calcopirita, porém, poucos trabalhos que buscam entender os vários processos químicos e eletroquímicos que ocorrem e caracterizar as espécies intermediárias formadas.

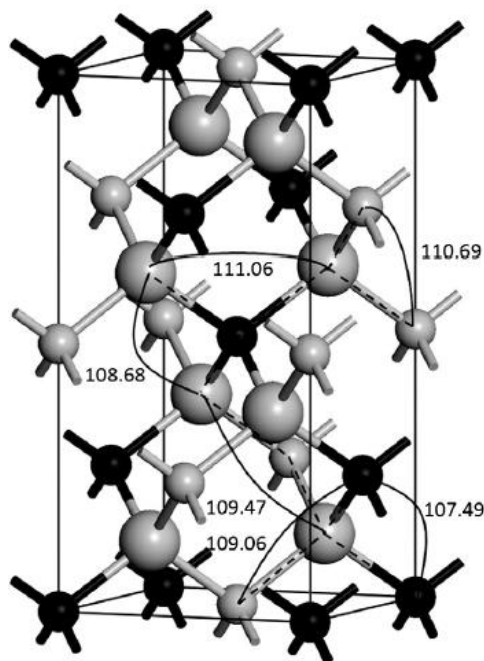
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico foram enfatizados alguns conceitos que estão diretamente relacionados ao processo de lixiviação química, compostos intermediários da oxidação da calcopirita, efeito da adição de diferentes íons na lixiviação do mineral e aspectos gerais sobre os fundamentos das técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho.

2.1 Calcopirita

A calcopirita é um sulfeto de cobre importante e sua fórmula empírica mais adequada seria $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$, destacando os estados de oxidação do cobre e ferro, assim o cobre nesse mineral se encontra, principalmente, no estado cuproso, Cu(I) , enquanto o ferro está predominantemente no estado férrico, Fe(III) (KOCH, 1975). A estrutura cristalina da calcopirita é tetragonal, em cada metade da célula unitária da calcopirita um átomo de enxofre é rodeado por dois átomos de cobre e dois átomos de ferro, de forma que os íons cobre e ferro ocupam posições alternadas ao longo do eixo z. Cada átomo metálico está coordenado por um tetraedro de átomos de enxofre e compostos reduzidos de enxofre (LI et al., 2013).

Figura 1 - Representação da estrutura da célula unitária da calcopirita. S: esferas cinza maiores; Fe: esferas cinza menores e Cu: esferas pretas.



Fonte: (LI et al., 2013)

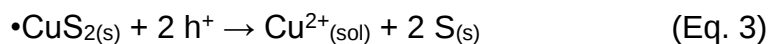
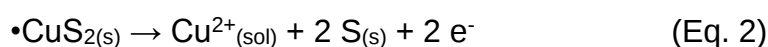
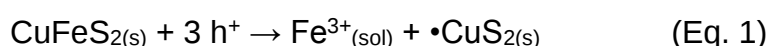
A calcopirita tem como característica uma elevada refratariedade com uma estrutura cristalina de elevada energia reticular (aproximadamente 17500 kJ/mol) (CÓRDOBA et al., 2008). A alta rigidez na estrutural do mineral certamente é um dos fatores que dificulta o processo de sua dissolução. Embora esteja classificada como um mineral solúvel em meio ácido, é o mais refratário tanto ao ataque químico como bacteriano (HORTA, 2008).

O principal interesse no estudo eletroquímico da calcopirita reside no mecanismo e cinética de dissolução em meio ácido oxidante. No entanto, os sulfetos minerais ocorrem na natureza, mais comumente como semicondutores e não como condutores. Assim, a melhor aproximação da descrição da cinética de dissolução desses sulfetos pode ser conseguida pelo uso de modelos baseados nas propriedades de minerais semicondutores no estado sólido (CHOI et al., 1993). O mineral possui propriedades de um semicondutor do tipo n, assim quando o oxigênio ou outros íons oxidantes estão presentes, podem modificar a estrutura da superfície do mineral, e promover diferentes mudanças de reatividade da calcopirita, facilitando a oxidação na calcopirita. Estas oxidações eletroquímicas modificam a forma de exploração e o aproveitamento de sulfetos pelo homem.

Sobre a teoria de semicondutores, a estrutura de banda de um semicondutor é caracterizada por transições de bandas proibidas (*band gap*) entre as bandas de valência cheias e as bandas de condução vazias. Existem dois tipos de portadores de carga em um semicondutor: os elétrons na banda de condução, e os buracos na banda de valência. O modelo de banda para a superfície de semicondutor é diferente daquela de um metal principalmente por causa do excesso da densidade de carga numa região que vai de certa distância dentro do mineral até a superfície do sólido, chamada a "camada de carga espacial". A densidade de carga aumenta na superfície como resultado da extinção da estrutura da rede cristalina. A densidade de carga em excesso na superfície do sólido (região espacial de distribuição das cargas) resulta em uma "curvatura das bandas" na interface. Isto é, as bandas na maior parte são menores do que aquelas na superfície (CRUNDWELL, 1988).

Segundo Crundwell (1988) a oxidação anódica de calcopirita tem influência de buracos (da banda de valência) e elétrons (da banda de condução). A probabilidade de qualquer estado quântico das bandas ser ocupado por um elétron ou um buraco

é determinada pela lei de distribuição de Fermi-Dirac. Sabe-se que um *band gap* > 1 V resulta em mecanismo de dissolução via reação de consumo dos buracos (GERISCHER; MINDT, 1968). Na presença de um oxidante, para que ocorra a captura de elétrons ou injeção de buracos, o nível de energia do oxidante deve sobrepor-se suficientemente à borda da banda de condução, ou à borda da banda de valência, respectivamente. Colocando os potenciais redox de espécies em solução tem-se que $E^{\circ}_{\text{redox}} > 0,5 \text{ V}$ envolve a banda de valência e $E^{\circ}_{\text{redox}} < 0,0 \text{ V}$ envolve a banda de condução. Como a calcopirita tem *band gap* = 0,6 V, a dissolução anódica da calcopirita ocorre com a contribuição de buracos na banda de valência e de elétrons na banda de condução. Num meio lixiviante contendo $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$ em solução em contato com calcopirita, a corrente de dissolução vinda da contribuição dos buracos a partir do Fe^{3+} é maior do que a corrente de dissolução da contribuição dos elétrons para o Cu^{2+} na solução, então se assume que a etapa inicial na dissolução da calcopirita é o consumo dos buracos. Desta forma Crundwell (1988) assumiu que a reação de consumo dos buracos é etapa inicial, representando a quebra das ligações Fe-S, o que implica na permanência do Cu na rede cristalina (Eq. 1). A segunda etapa envolveria elétrons (Eq. 2) ou transferência dos buracos (Eq. 3), que representa a quebra das ligações Cu-S. Este mecanismo envolve ainda a decomposição de um radical intermediário e instável ($\bullet\text{CuS}_2$) para formar covelita (CuS) (Eq. 4) (CRUNDWELL, 1988).



A refratariedade da calcopirita é geralmente atribuída à formação de camadas passivas sobre o mineral, que cobrem sua superfície, limitando sua dissolução. Várias espécies que podem “passivar” a superfície da calcopirita são encontradas, entre elas, enxofre elementar, polissulfetos e os hidróxidos ou óxidos hidratados de ferro. Essa camada passiva é formada após determinado período de contato da superfície com a solução, ocasionando um bloqueio da dissolução mineral. Estes

são mencionados como possíveis produtos sólidos de lixiviação que poderiam constituir a camada passiva formada sobre a calcopirita, e que poderia inibir a dissolução do mineral (HOLLIDAY; RICHMOND, 1990; GOMEZ et al., 1996; YIN et al., 2000; HORTA, 2008).

Crundwell (2015) sugeriu um novo mecanismo para entender a dissolução anódica de calcopirita, em que a estrutura eletrônica da calcopirita do tipo n mostra que não há ocorrência de camada passiva sobre a superfície da calcopirita. A sugestão é que há quatro regiões principais, os ensaios foram realizados todos em H_2SO_4 1 mol/L:

- a) em potenciais catódicos em relação ao potencial em circuito aberto, o comportamento é descrito pelo acúmulo de elétrons na superfície, que leva a reações e correntes catódicas;
- b) em potenciais entre o potencial em circuito aberto e cerca de +0,6 V/SCE (eletrodo de calomelano saturado), as correntes anódicas são baixas, e o comportamento é típico de uma superfície de semicondutor do tipo n, na qual os elétrons na camada de carga espacial estão em exaustão;
- c) para potenciais entre +0,6 e +0,7 V/SCE, a região de depleção persiste, mas dados de Mott-Schottky sugerem uma ligeira mudança no mecanismo, possivelmente, a formação de uma camada sobre a superfície ou talvez simplesmente por causa da dispersão da frequência;
- d) em potenciais mais positivos do que +0,7 V/SCE, a carga na interface é invertida, e buracos móveis acumulam-se na superfície. Estes buracos reagem na superfície para formar produtos de corrosão, resultando em aumento das correntes anódicas.

Assim, o que se entendia como "passivação" corresponde à limitação da taxa de abastecimento da superfície com os buracos móveis, uma propriedade característica de semicondutor do tipo n de calcopirita. O início da região ativa é consequência do fato que o nível de Fermi se aproxima da borda do nível de valência, permitindo a transferência de elétrons da superfície para a banda de condução. A eficiência dos pares redox no processo de dissolução da calcopirita se deve à proximidade de seus valores de potencial do potencial das bandas de condução ou de valência. Já a dissolução preferencial do ferro em tempos curtos está associada com os orbitais antiligantes que constituem a banda de condução. (CRUNDWELL, 2015), portanto, esse mecanismo é completamente diferente do

comportamento ativo-passivo proposto por quem defende a ideia de passivação da superfície da calcopirita e citados anteriormente.

De acordo com o mecanismo eletroquímico (CRUNDWELL, 2013) polissulfetos não passivam a superfície da calcopirita e os sólidos formados durante a oxidação não precisam ser condutores elétricos para se dissolver. Por outro lado, as metodologias utilizadas para identificar as camadas na superfície da calcopirita e suas implicações têm sido criticadas por causa da ausência de parâmetros cinéticos (CRUNDWELL, 2013), praticamente descartando a formação de camada passiva ou que essa camada seja a causa da lenta dissolução do mineral (CRUNDWELL, 2015; ARENA et al., 2016).

Como este é um tema que tem gerado muita controvérsia, estudos que visem contribuir para o entendimento do mecanismo de dissolução da calcopirita assumem grande importância, principalmente, do ponto de vista científico. A contribuição para o conhecimento do mecanismo de lixiviação pressupõe o conhecimento da natureza e composição dessas camadas formadas em diferentes condições, principalmente em diferentes regiões de potencial.

2.2 Compostos Intermediários

Ao longo das últimas décadas, vários pesquisadores têm investigado os filmes ditos passivos formados no processo de dissolução de calcopirita, tais como, dissulfetos (S_2^{2-}) (KLAUBER et al., 2001; PARKER et al., 2003; KLAUBER, 2008), polissulfetos (S_n^{2-}) (KLAUBER, 2008; GHahremaninezhad; DIXON; ASSELIN, 2013), sulfetos deficientes de metal ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$) ($y > x$) (MAJUSTE et al., 2012; GHahremaninezhad; DIXON; ASSELIN, 2013), CuS_2 (YIN et al., 1995), enxofre elementar (S^0) (KLAUBER et al., 2001; KLAUBER, 2008; SASAKI et al., 2012), e jarositas (KLAUBER et al., 2001; KLAUBER, 2008) que foram apontados como possíveis responsáveis pelo bloqueio da dissolução da calcopirita. Nava e González (2006) mostraram que a dissolução da calcopirita ocorre para $0,615 \text{ V} \leq E_{\text{anódico}} \leq 1,015 \text{ V/SHE}$ (eletrodo padrão de hidrogênio) e formam-se sobre o mineral $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$, Cu_5FeS_4 e CuS , retardando a dissolução da calcopirita; também encontraram enxofre elementar durante o processo eletroquímico, entretanto, parece não ter tido nenhum impacto sobre a dissolução da calcopirita (NAVA; GONZALEZ, 2006). Yin et al. (1995) relataram que CuS_2 passiva a superfície da calcopirita em

potenciais baixos e enxofre elementar, também em baixos potenciais, passiva a calcopirita em eletrólitos fortemente ácidos (YIN et al., 1995). Peters (1976) relatou que a oxidação do mineral pode envolver a formação de intermediários como covelita (CuS) e calcocita (Cu₂S), e ainda enxofre elementar. Por outro lado, em condições não oxidantes, a covelita pode se formar, enquanto bornita e calcocita se formam em condições redutoras (PETERS, 1976).

Segundo Klauber (2008), a formação de jarositas em estágios finais de solubilização da calcopirita inibe a continuação do processo de recuperação de cobre. Adicionalmente, o autor critica as técnicas de caracterização utilizadas para identificação dos precipitados formados durante o processo, afirmando que apenas as formações de jarositas e enxofre elementar foram adequadamente comprovadas. O autor conclui ainda que seria improvável o bloqueio da superfície pelo enxofre elementar devido à relativa mobilidade desse composto (KLAUBER, 2008). Sobre a formação de uma covelita secundária como intermediário, um produto mais difícil de solubilizar do que a covelita primária, um mineral bruto em relação a covelita secundária que é proveniente de outro sulfeto metálico, utilizando espectroscopia Raman, Sasaki et al. (2009) detectaram CuS como fase passiva sobre partículas de calcopirita após biolixiviação em meio ácido e em condições atmosféricas (SASAKI et al., 2009). Covelita também tem sido considerada um produto intermediário da oxidação da bornita em meio ácido e baixas temperaturas (SASAKI et al., 2009). Esta fase também foi detectada na oxidação de bornita na forma de pó por difração de raios X (BEVILAQUA et al., 2010).

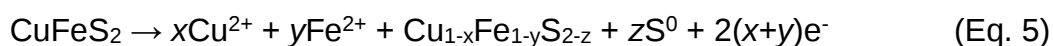
Acres, Harmer e Beattie (2010) fizeram um estudo com mistura de bornita e calcopirita usando espectroscopia Síncrotron de fotoelétrons excitados por raios X (SXPS); houve diminuição na quantidade de polissulfetos (S_n²⁻) após ensaios em meio ácido, e um aumento de dissulfetos (S₂²⁻). A presença de bornita na mistura com calcopirita resultou em menor quantidade de polissulfetos hidrofóbicos e maior quantidade de sulfato hidrofílico, sendo atribuído a interações galvânicas entre os minerais. A produção e liberação de sulfato da bornita estão implicadas na captação de sulfato oxidado da calcopirita, e a bornita retarda a taxa de lixiviação da calcopirita (ACRES; HARMER; BEATTIE, 2010).

Segundo Majuste et al. (2012), em testes de polarização anódica da calcopirita em meio de ácido sulfúrico ocorrem dois comportamentos bem definidos:

quando o potencial é superior a 0,70 V/SHE, a taxa de oxidação do mineral torna-se fortemente dependente do potencial, ou seja, quanto maior o potencial maior foi a taxa de oxidação do mineral. Entre 0,60 V e 0,70 V/SHE houve um decaimento da corrente, o que sugere a formação de uma camada passiva. Em testes de cronoamperometria foi observada a formação de covelita, enxofre elementar e sulfeto deficiente em metal. Este trabalho sustenta a hipótese de que a formação de sulfetos intermediários deficientes em ferro contribui para a lenta oxidação da calcopirita em condições atmosféricas (MAJUSTE et al., 2012).

Mikhlin et al. (2004) fizeram estudo comparativo sobre a capacidade de sulfetos não-estequiométricos e intermediários provenientes de diferentes minerais como calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) e calcocita (Cu_2S) passivarem a superfície desses minerais. Os autores observaram que para a oxidação da calcopirita não ocorreu a formação de covelita sobre a superfície do mineral, mas foi sugerida a formação de sulfetos não-estequiométricos ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$, Cu_xS) na calcopirita (MIKHLIN et al., 2004). Comparando esses dois últimos trabalhos, mostra que estes são adversos a formação da covelita na superfície da calcopirita, podendo ou não ocorrer a sua formação.

Zhao et al. (2015) mostraram que a taxa de dissolução da bornita é significativamente mais elevada do que a da calcopirita em meio de cultivo ácido de bactérias, principalmente devido sua maior taxa de oxidação. A covelita secundária foi o principal intermediário detectado no processo de dissolução dos dois minerais. Verificaram também que a dissolução da calcopirita ocorre em um processo de oxidação-redução contínua, no qual, a calcopirita inicialmente é reduzida a bornita e em seguida oxidada a covelita secundária. Essa redução inicial da calcopirita parece ser a etapa limitante da dissolução do mineral em meio ácido de cultura (ZHAO et al., 2015). Em testes eletroquímicos, com diferentes limites de potenciais de inversão, foi sugerida a formação de uma camada de polissulfeto rica em cobre e deficiente em ferro durante a dissolução anódica da calcopirita (ELSHERIEF, 2002). A formação de um sulfeto não-estequiométrico do tipo $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ foi sugerida por Nava e González (2006) por meio de voltametria cíclica (CV) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) de acordo com a equação (5) (NAVA; GONZÁLEZ, 2006).

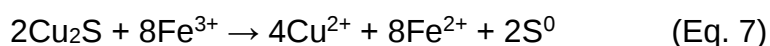
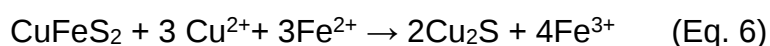


2.3 Adição de íons/compostos na dissolução do mineral

Em vários trabalhos há relatos da utilização de diferentes compostos/íons em diferentes concentrações para otimizar o processo de solubilização da calcopirita. Tanto em processos de lixiviação química como de biolixiviação. Segundo Nakazawa, Fujisawa e Sato (1998), a adição de carvão ativado no processo de biolixiviação com o microrganismo *Thiobacillus ferrooxidans* foi responsável pela aceleração da dissolução de cobre. Na ausência de microrganismo, a dissolução do mineral também foi mais efetiva na presença do carvão ativado. Esse aumento da solubilização da calcopirita foi atribuído às interações galvânicas entre o carvão ativado e o mineral (NAKAZAWA; FUJISAWA; SATO, 1998).

Também há relatos de que íons em concentrações adequadas melhoram a dissolução do mineral, para Shiers, Ralph e Watling (2014) a presença de nitrato na biolixiviação inibe a replicação celular de microrganismos. Assim, o íon nitrato exerce uma interferência direta sobre oxidação do mineral por meio de bactérias. Apesar da replicação celular ser inibida, as densidades celulares foram suficientes para aumentar a concentração de Fe^{3+} e oxidar a calcopirita (SHIERS; RALPH; WATLING, 2014). No mesmo período, a aplicação de diversos intervalos de potenciais controlados a um concentrado de cobre levou à formação de uma camada superficial, contendo multicomponentes como enxofre, ferro e principalmente óxidos-hidróxidos, que seria responsável por impedir a dissolução do sulfeto mineral (KHOSHKHOO et al., 2014).

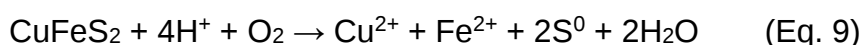
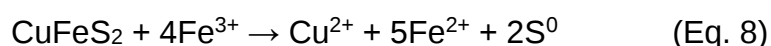
Hiroyoshi, Kitagawa e Tsunekawa (2008) utilizaram técnicas eletroquímicas e soluções de diferentes concentrações de íons ferrosos, férricos e cúpricos na dissolução da calcopirita e observaram que uma proporção adequada desses íons possibilita a manutenção de um potencial ótimo para a recuperação de cobre devido à formação de calcocita (Cu_2S) (HIROYOSHI; KITAGAWA; TSUNEKAWA, 2008). Recentemente, utilizando voltametria cíclica e diferentes valores de potencial redox e pH, foi mostrado que a manutenção de valores baixos de potencial redox leva à formação da calcocita, o que favorece os processos de dissolução da calcopirita de acordo com as equações 6 e 7 (QIN et al., 2013):



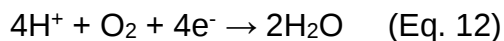
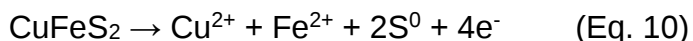
Essas equações mostram que as interações entre o mineral e os íons de Cu e Fe facilitam a redução da calcopirita em calcocita. A calcopirita tem a capacidade de consumir os íons férricos que poderiam estar em excesso, mantendo assim o potencial num intervalo ótimo para a dissolução do mineral. Nessa mesma linha de estudos, Zhao et al. (2015a), utilizando voltametria cíclica, polarização anódica e modelagens matemáticas, também confirmaram a importância dos íons cúpricos e ferrosos para manutenção do potencial num intervalo ótimo para a dissolução da calcopirita, incluindo a informação de que esses íons devem ser adicionados periodicamente durante os ensaios de biolixiviação para evitar a precipitação de jarositas (ZHAO et al., 2015a). A importância de adição de íons periodicamente também foi observada por Horta (2008) no estudo da influência do cloreto na dissolução da calcopirita em meio de crescimento bacteriano (meio T&K) (HORTA, 2008).

Em outro trabalho foi mostrado que os picos de corrente na voltametria cíclica aumentaram com a adição gradativa de íons Fe^{2+} e Cu^{2+} o que foi atribuído à redução de calcopirita a calcocita (Cu_2S) (ZHAO et al., 2015b). Segundo Hiroyoshi et al. (2002) a taxa de solubilização de CuFeS_2 é dependente do potencial de oxido-redução da solução, determinado pelas as concentrações dos íons Fe^{3+} (oxidantes) e Fe^{2+} (redutores), em solução (HIROYOSHI et al., 2002). Outros fatores importantes em relação a lixiviação da calcopirita são: tamanho do grão, estrutura cristalina, porosidade e origem da amostra (WARREN; WADSWORTH; ELRAGHY, 1982).

Para Parker, Paul e Power (1981) melhores taxas de lixiviação da calcopirita podem ser obtidas com melhorias operacionais, entre elas, agitação vigorosa, e controle da concentração de íons férrico e ferrosos (PARKER; PAUL; POWER, 1981). A calcopirita é oxidada pelos íons Fe^{3+} ou pelo oxigênio dissolvido em soluções de ácido sulfúrico com a liberação de íons Fe^{2+} e Cu^{2+} , de acordo com as equações 8 e 9.



Em relação ao envolvimento de elétrons (reações eletroquímicas), essas equações são expressas com a combinação de reações anódicas (Eq. 10) e catódicas (Eqs. 11 e 12).



Em estudos de EIS utilizando eletrodo de pasta de carbono com ensaios nos modos estático e hidrodinâmico de Delfino (2015) mostraram que a influência da adição de íons Fe^{2+} depende de sua concentração. Nos ensaios no modo estático ocorreu a diminuição dos arcos capacitivos de Nyquist com adição de maiores concentrações de Fe^{2+} em comparação ao teste na ausência do íon. Este comportamento foi relacionado à presença de íons férricos em maior quantidade que tanto dissolvem calcopirita como podem fazer parte da reação catódica e de camadas de óxidos-hidróxidos na superfície do mineral. Nos ensaios hidrodinâmicos a diminuição dos arcos capacitivos foi mais acentuada, e foi relacionada ao transporte de massa mais eficiente (DELFINO, 2015). O efeito da adição de íons ferrosos e da condição hidrodinâmica também foram verificados recentemente em nosso grupo (ARENA et al., 2016) e foi observado que maior concentração de íons ferrosos tende a diminuir a impedância do sistema comparando-se os mesmos tempos de ensaio, porém a impedância aumenta ligeiramente com o tempo, o que também foi observado com o eletrodo a uma rotação de 1500 rpm. Esses resultados foram interpretados como consequência da modificação da superfície do eletrodo, que ao perder ferro e cobre se torna um pouco mais resistente e aumenta a impedância. Na presença de íons ferrosos e após certo tempo de imersão, comportamento similar foi observado tendo sido dada a mesma explicação. Observa-se, portanto, que esse assunto ainda tem espaço para discussão e mais trabalho experimental.

Há muitos estudos sobre o efeito da utilização de meio contendo íons Cl^- , cuja principal contribuição é de aumentar a velocidade do processo de dissolução de minerais. O aumento da dissolução da calcopirita na presença de íons Cl^- foi observada em diversos trabalhos, e se deve, provavelmente, a considerações cinéticas, uma vez que na presença de cloreto a velocidade de dissolução é mais elevada do que em meio com íons sulfato (LU; JEFFREY; LAWSON, 2000a, 2000b; LIDDICOAT; DREISINGER, 2007).

O cloreto é conhecido por melhorar a lixiviação química de calcopirita, mas a maior parte deste efeito foi demonstrado a temperaturas elevadas. O íon cloreto gera dúvidas a respeito do seu papel no mecanismo de lixiviação química da calcopirita. Estudos apontam que os íons Cl^- modificam a morfologia da camada de enxofre depositada sobre as partículas de calcopirita. Neste caso, o cloreto tornaria a camada rica em enxofre mais porosa e, assim, poderia ser responsável pela menor passivação da superfície mineral (LU; JEFFREY; LAWSON, 2000a). Outros autores relacionam o aumento da extração de cobre na presença de Cl^- à formação de complexos com íons cobre (SKROBIAN; HAVLIK; UKASIK, 2005; CAMEIRO; LEAO, 2007). A caracterização de amostras de calcopirita por microscopia eletrônica mostrou que, na ausência de cloreto, o mineral lixiviado apresentou uma superfície recoberta por enxofre amorfo, e na presença de íon cloreto o mineral lixiviado tinha uma superfície mais porosa e mais cristalina (LU; JEFFREY; LAWSON, 2000a). A utilização de soluções contendo Cl^- na lixiviação da calcopirita também se mostrou vantajosa devido à estabilidade dos íons Cu^+ e Cu^{2+} pela formação de complexos cuprosos com Cl^- tais como $[\text{CuCl}_3]^{2-}$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6]^{3-}$ e cúpricos, como $[\text{CuCl}]^+$, $[\text{CuCl}_2]$, $[\text{CuCl}_3]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (LUNDSTROM et al., 2005).

Em estudo de EIS e ruído eletroquímico com eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita foi observado o aumento na taxa de dissolução da calcopirita em meio ácido contendo bactérias e que a adição de cloreto antes das bactérias lixiviantes impede a adesão bacteriana à superfície da calcopirita (HORTA, 2008). Estudo recente por Bevilaqua et al. (2013), realizado para verificar a influência de NaCl (0,100-0,200 mol/L) na dissolução da calcopirita em frascos agitados e em biorreator a temperaturas mesófilas (30 °C) mostrou que aumenta a lixiviação química e bacteriana. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e controles abióticos foram utilizados nos experimentos de lixiviação. A adição de cloreto à suspensão de biolixiviação inibiu a formação de fases secundárias de calcopirita e diminuiu a precipitação de Fe (III), nem S elementar nem sulfetos secundários de cobre foram detectados em resíduos sólidos por XRD. Dependendo da condição de lixiviação ou biolixiviação, precipitados associados ao S elementar, jarositas, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e outros foram detectados nos resíduos após 28 ou 42 dias de processamento (BEVILAQUA et al., 2013).

3 OBJETIVOS

Objetivos gerais

- (A) Estudar os processos de oxidação e redução de calcopirita sólida por diferentes técnicas eletroquímicas.
- (B) Caracterizar o mineral após os diferentes processos de oxidação e redução dos produtos e compostos intermediários.
- (C) Analisar o eletrólito para determinar a concentração de íons de ferro e cobre após os processos eletroquímicos.

Objetivos específicos

- 1) Estudar por voltametria cíclica (CV) e cronoamperometria (CA) a calcopirita em meio utilizado na biolixiviação para compreender os processos eletroquímicos envolvidos na dissolução da calcopirita.
- 2) Estudar os processos de eletrodo da calcopirita por EIS em potencial de circuito aberto e em diferentes potenciais escolhidos a partir dos voltamogramas cíclicos.
- 3) Analisar a morfologia do mineral antes e após os estudos eletroquímicos usando microscopia eletrônica de varredura (SEM), e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) para determinar composição elementar da calcopirita.
- 4) Analisar qualitativamente a composição mineralógica dos produtos da superfície do mineral por meio de difratometria de raios X.
- 5) Quantificar a concentração de íons de ferro e cobre do eletrólito após os diferentes testes eletroquímicos por espectrometria de absorção atômica (AAS).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico foi abordado como foram realizados todos os testes eletroquímicos, químicos, de caracterização da superfície, ensaios de difração de raios X e análise do eletrólito após as medidas eletroquímicas.

4.1 Amostra e eletrólito

A amostra mineral de calcopirita (CuFeS_2) é proveniente de La Chorrera, município de Cisneros, Antioquia, Colômbia, cedida, gentilmente, pelo Prof. Dr. Marco Antonio Marquez da Universidade de Medellín, Colômbia.

Como eletrólito nos ensaios eletroquímicos foi usada a solução A do meio T&K (TUOVINEN; KELLY, 1973), que encontra-se no meio de cultivo de biolixiviação para crescimento de alguns tipos de bactérias, como a *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*. A solução A contém alguns sais (sulfatos de magnésio e amônio e fosfato de potássio, força iônica $0,08 \text{ mol L}^{-1}$) importantes para o crescimento de bactérias, todos em pequenas concentrações, $\text{pH} \approx 1,8$ ajustado com H_2SO_4 diluído. A tabela 1 contém a composição da solução A.

Tabela 1 - Quantidades dos reagentes para a solução A do meio T&K.

Solução A	
Reagente	Concentração (g L^{-1})
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5
K_2HPO_4	0,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5
Água Deionizada	1000 mL

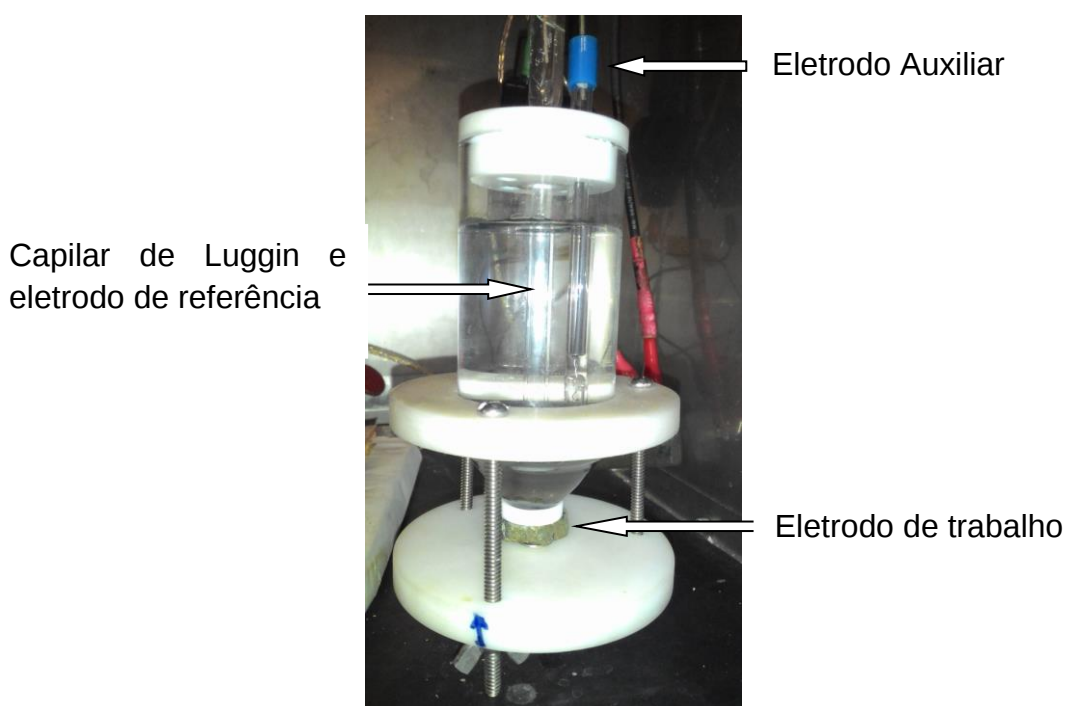
Fonte: Autor

4.2 Ensaios Eletroquímicos: eletrodos, célula eletroquímica

Como eletrodo de trabalho, para os ensaios eletroquímicos, foi utilizada calcopirita sólida disposta em célula tipo TAIT (TAIT, 1994), figura 2. Antes de fazer

os ensaios eletroquímicos e morfológicos, o mineral foi recebido no seu estado bruto, sem nenhum tratamento após a sua extração. Portanto, o mineral foi lixado e polido com lixa de carboneto de silício de granulometria até 2500 e, em seguida, limpo com água deionizada em abundância. Posteriormente foi realizada uma limpeza em banho de ultrassom em álcool isopropílico, e, em seguida, seco em jato de ar quente. A célula era composta de três eletrodos: Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, rede de platina e a calcopirita sólida, respectivamente, eletrodo de referência, auxiliar e de trabalho.

Figura 2 - Foto da célula eletroquímica tipo TAIT com três eletrodos.



Fonte: Autor

4.3 Técnicas eletroquímicas

Como ensaios eletroquímicos foram realizadas medidas de potencial em circuito aberto (E_{OCP}), cronoamperometria (CA), voltametria linear (LSV – *Linear Sweep Voltammetry*), voltametria cíclica (CV – *Cyclic Voltammetry*) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). As medidas de voltametria cíclica foram obtidas em solução A do meio T&K (eletrólito), com diferentes intervalos de potencial entre -1,0 e +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. As velocidades de varredura dos ensaios de CV e LSV foram 20 mV s⁻¹ e 0,01 mV s⁻¹, com objetivo de elucidar diferentes processos eletroquímicos em velocidades

convencionais e em condições quase-potenciostáticas. Os ensaios de CV foram realizados tanto em um ciclo como em dois ciclos de varreduras consecutivas para observar mudanças da curva corrente-potencial (I-E). Foram realizados alguns cortes de regiões de potenciais, em potenciais intermediários entre $\pm 1,0$ V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Essas regiões intermediárias de potencial foi para observar quais eram os picos de diferentes pares redox mais significativos da calcopirita, e determinar os valores dos potenciais desses pares redox. Alguns ensaios também foram realizados em velocidades diferentes de 20 e 0,01 mV s⁻¹. Alguns ensaios também foram realizados em velocidades diferentes de 20 e 0,01 mV s⁻¹.

Nos ensaios de CA foram realizados saltos de potencial da região da dupla camada elétrica até potenciais de oxidação ou redução da calcopirita na solução A do meio T&K, na presença e ausência de oxigênio, no qual, foi borbulhado argônio na solução por 30 minutos antes dos diferentes ensaios de CA, para determinar o potencial a partir do qual se iniciam a redução e oxidação do mineral e estabelecer a influência do oxigênio nesses processos. Esses ensaios foram realizados com duração de 200 s ou de 43200 s (12 h).

O monitoramento dos valores de E_{OCP} foi feito por determinado tempo (entre 1800 e 5400 s), dependendo do tipo de experimento. Os diagramas de EIS foram adquiridos para frequências entre 300 kHz e 1 mHz, com uma amplitude de perturbação do potencial AC entre 5 e 10 mV (rms) em relação ao E_{OCP} , e registrando 10 pontos por década de frequência. Variou-se o tempo de imersão no eletrólito de estudo entre 1 h e 5 dias com dois monitoramentos diários. Também foram realizados ensaios de EIS após ensaios de CV e LSV a 0,01 mV s⁻¹ nas regiões de potenciais, determinadas a partir dos voltamogramas cíclicos obtidos anteriormente e regiões em que foram observados os picos de correntes mais intensos.

As medidas de potencial em circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, cronoamperometria e de voltametria foram realizadas no modo potenciostático, empregando um sistema da EG&G PAR, que consistiu em dois modelos de potenciostatos, 263 e 283, um detector de resposta em frequência, modelo 1025, controlado pelo programa PowerSuite. Todas as medidas foram feitas com a célula eletroquímica dentro de uma gaiola de Faraday conectada a um “terra

real”. Alguns ensaios voltamétricos foram realizados em um potenciostato-galvanostato MQPG-01 da Microquímica acoplado a um computador.

Antes do tratamento quantitativo dos dados de EIS e para avaliar sua consistência, os diagramas de impedância foram analisados pelas transformadas de Kramers-Kronig (KKT), e os pontos que não foram coincidentes foram removidos antes de proceder ao ajuste com os circuitos elétricos equivalentes (EEC – *Electrical Equivalent Circuit*). O programa utilizado para obter os parâmetros dos EEC foi o Z-View® versão 3.2b. Alguns critérios foram determinantes para a escolha do EEC mais apropriado, entre eles: a coerência entre interpretação física e natureza química de cada parâmetro do circuito elétrico equivalente, o menor valor de chi-quadrado (χ^2), o menor erro relativo em cada parâmetro e o ajuste com o menor número possível de constantes de tempo.

4.4 Estudos morfológicos e de composição química

A topografia da superfície do mineral foi analisada utilizando em microscópio eletrônico de varredura JEOL-7500F. Estas caracterizações foram feitas antes e após os ensaios eletroquímicos. A composição química na superfície do eletrodo de trabalho foi analisada por EDS da Thermo Scientific NORAN System 7 EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL-7500F. A aceleração de elétrons foi de 5-8 keV como na caracterização morfológica e os espectros de EDS e os mapas de distribuição dos elementos foram obtidos antes e após as medidas eletroquímicas.

A caracterização mineralógica foi realizada por difratometria de raios X (XRD – *X ray diffractometry*), antes e após alguns ensaios de CV e LSV, utilizando um difratômetro de raios X Siemens D5000. Para as medidas foi utilizada radiação Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), passo ótico de 0,05°/5s e o intervalo de medição foi 2 θ 10° a 70°. Os dados de difratometria de raios X foram analisados utilizando o software Crystallographica Search-Match V2.1.1.1 com o banco de dados PDF2-2003.

4.5 Análise do eletrólito

Após diferentes testes eletroquímicos, o eletrólito foi guardado em geladeira até a análise química em que foram determinadas as concentrações de Cu e Fe totais nas amostras líquidas por espectrometria de absorção atômica (AAS - *Atomic*

absorption spectrometry), usando um equipamento Agilent Technologies modelo 200 series AA. O comprimento de onda para os elementos estudados foi: 248,3 nm para o Fe e 324,8 nm para o Cu.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram estudados os vários estágios de oxidação e redução de calcopirita sólida em solução salina com diferentes técnicas eletroquímicas e de caracterização morfológica, buscando atribuir os diferentes eventos eletroquímicos.

5.1 Caracterização do mineral

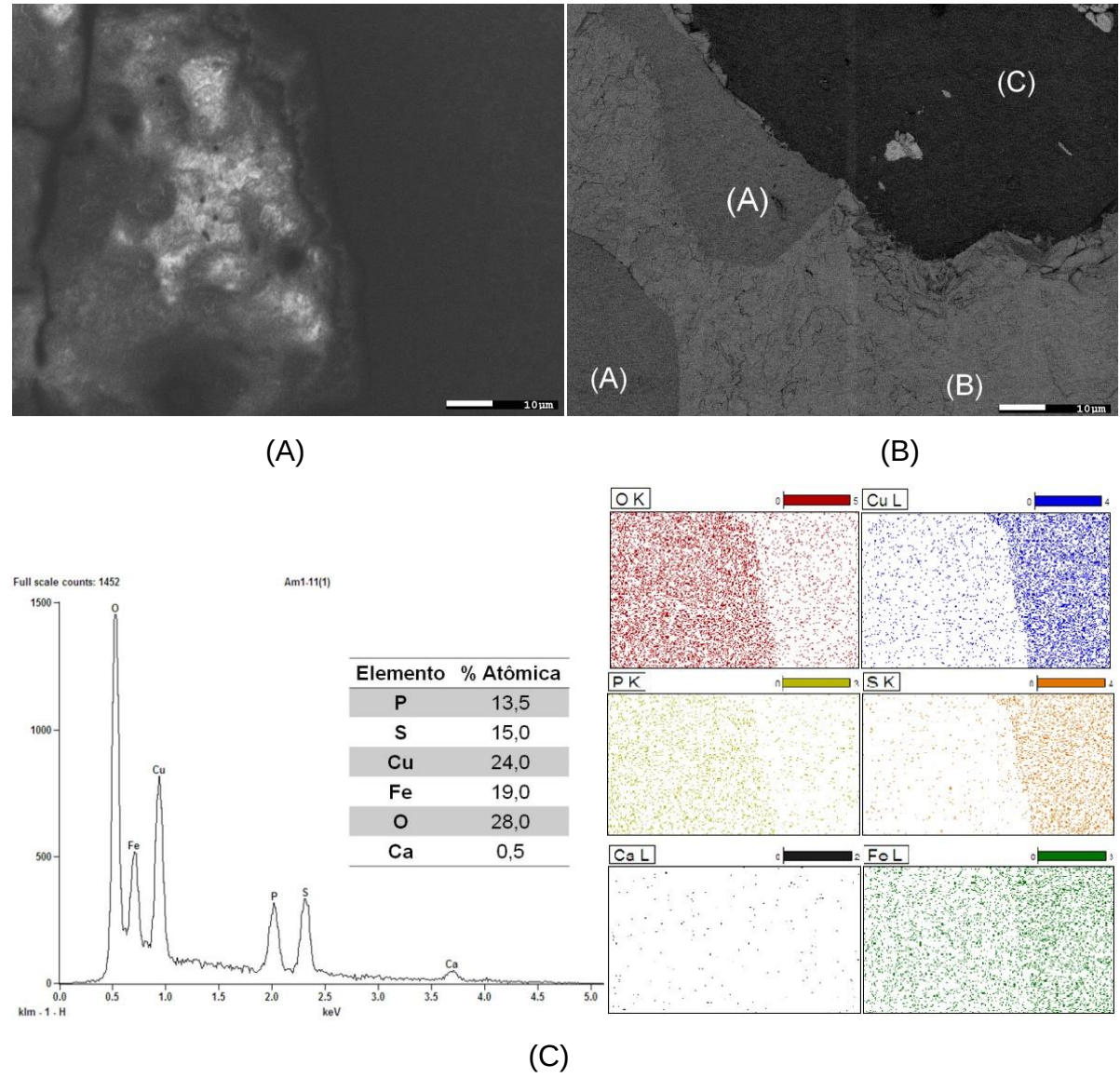
Neste tópico será apresentada a caracterização morfológica antes de qualquer ensaio eletroquímico e o potencial em circuito aberto do mineral em solução A.

5.1.1 Morfologia do mineral calcopirita

A calcopirita é majoritariamente formada pelos elementos cobre (Cu), ferro (Fe) e enxofre (S), mas há algumas fases minoritárias que contêm outros elementos em quantidade detectável nas análises de EDS, como fósforo (P), oxigênio (O), silício (Si), cálcio (Ca), alumínio (Al). A figura 3 mostra imagem SEM da calcopirita antes de ser realizado ensaio eletroquímico, espectro EDS e mapa dos elementos.

A figura 3A mostra a imagem de elétrons secundários em que são observadas duas regiões de aspecto diferente e as análises mostram uma região característica de calcopirita (CuFeS_2) e a outra rica em fósforo, oxigênio e ferro. A imagem de elétrons retroespalhados de outra região do mineral (fig. 3B) mostra pelo menos três fases, cujos mapas e análises (fig. 3C) sugerem uma fase A rica em pirita (FeS), uma fase B de calcopirita (CuFeS_2) e a fase C óxido de silício (SiO_2). Mas, de modo geral, o mineral se apresenta quase como um todo rico nos elementos Cu, Fe e S, ou seja, a calcopirita do estudo apresenta pouca quantidade de outros elementos, e rica na fase B da figura 3B.

Figura 3 - Calcopirita antes dos ensaios eletroquímicos: (A) imagem de elétrons secundários, (B) imagem de elétrons retroespalhados e (C) espectro e mapas elementares de O, Cu, P, S, Ca e Fe das diferentes fases presentes na calcopirita.



Fonte: Autor

5.1.2 Potencial em Circuito Aberto (E_{OCP})

Antes de todos os ensaios eletroquímicos foi realizada a medida de potencial em circuito aberto (E_{OCP}), uma vez que esse potencial é dependente dos processos que ocorrem espontaneamente na superfície do eletrodo, ou seja, para verificar qual é a interação da superfície da calcopirita com a solução A do meio T&K. Em todos os ensaios os valores de E_{OCP} variaram entre +0,25 e +0,30 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

5.2 Voltametria Cíclica (CV – *Cyclic Voltammetry*)

Neste tópico do trabalho serão apresentados todos os resultados de voltametria cíclica que fazem parte da dissertação.

5.2.1 Voltametria cíclica entre +1,0 e -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}

Todas as medidas foram feitas em solução salina, A meio T&K, em ensaios de biolixiviação (eletrólito), a 25 °C com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e 0,01 mV s⁻¹, iniciado a partir do potencial E_{OCP}, em um ou dois ciclos consecutivos, iniciando o potencial no sentido positivo ou negativo.

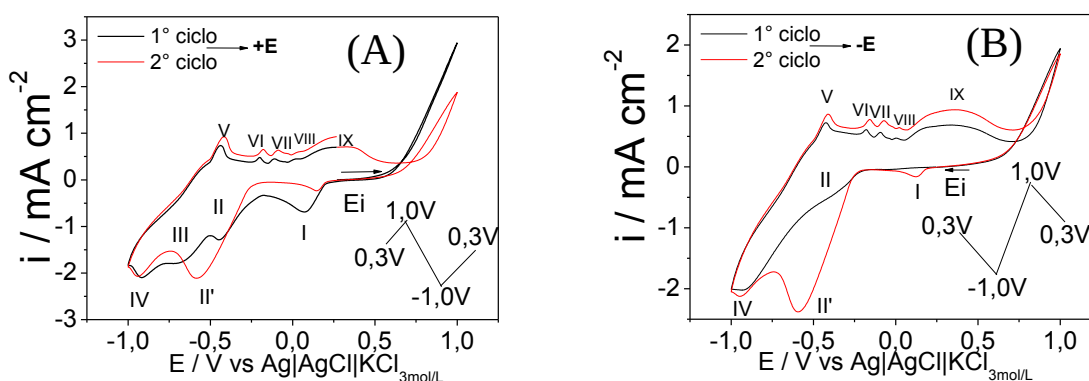
No voltamograma cíclico com velocidade de varredura igual a 20 mV s⁻¹ na direção de potenciais positivos (fig. 4A) observaram-se 9 picos distintos entre +1,0 V e -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Os picos I, II, III e IV são de correntes catódicas e os V, VI, VII, VIII e IX são de correntes anódicas. Os picos de corrente catódica localizam-se nos potenciais em V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}: I (0,074), II (-0,574), III (-0,668) e IV (-0,939), e os de corrente anódica em V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}: V (-0,417), VI (-0,177), VII (-0,088), VIII (0,037) e IX (0,326) e a corrente anódica crescente a partir de +0,7 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

O pico III só aparece no primeiro ciclo e os demais picos aparecem em ambos os ciclos. O pico II aumenta em intensidade para o 2º ciclo da varredura, assim este pico foi chamado de II'. O voltamograma cíclico obtido com varredura do potencial no sentido negativo (fig. 4B) não apresentou o pico III em nenhum dos voltamogramas cíclicos, enquanto foram observados todos os demais picos. O pico I só apareceu no segundo ciclo do voltamograma, o pico II aparece com baixa intensidade no primeiro ciclo e em intensidade maior no 2º ciclo. Esses picos só ocorrem com maior intensidade quando o potencial for superior +0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Os voltamogramas obtidos em sistema aerado e desaerado foram semelhantes, apresentando todos os picos característicos observados no sistema aerado e, portanto, não sendo apresentado nenhum voltamograma cíclico. O pico IX é um pico complexo formado por pelo menos dois picos.

Zhao et al. (2015a) relacionaram os picos obtidos no 1º ciclo dos voltamogramas cíclicos da calcopirita em solução de cultivo de bactéria com um conjunto de reações. Para os autores, o pico I foi atribuído à redução da calcopirita a

diferentes produtos como a calcocita, covelita e bornita em meio ácido. Neste trabalho dá indícios de que este pico não é atribuído a redução da calcopirita, e portanto, discordando da proposta sugerida pelo trabalho de Zhao et al. (2015a). O pico II foi atribuído à redução da calcopirita a calcocita ou à redução de enxofre a H_2S . O pico IX foi relacionado à oxidação da calcocita a diferentes sulfetos de cobre não estequiométricos. Entretanto, não houve caracterização da superfície do mineral e todos os picos foram atribuídos a reações com base em outros trabalhos da literatura (ZHAO et al., 2015 e referências nele citadas).

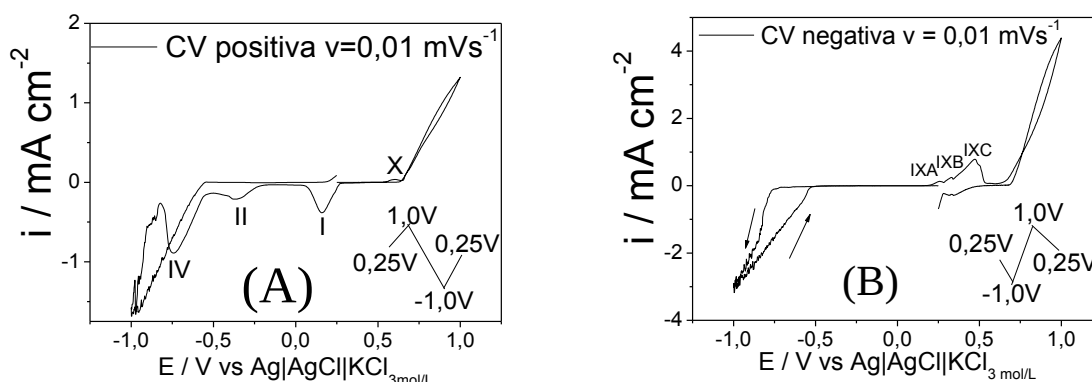
Figura 4 - VCs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo (A) ou potencial negativo (B) no intervalo de +1,0 até -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, a 20 mV s^{-1} .



Fonte: Autor

Foram realizados CVs com apenas um ciclo na velocidade de $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ tanto iniciando no sentido positivo como no sentido negativo de potenciais em relação ao E_{OCP} . Na varredura no sentido de potencial positivo (fig. 5A) observou-se um pico de corrente anódico (X), em $0,590 \text{ V}$, indicando a oxidação de uma espécie presente no mineral, seguido de grande aumento da corrente que deve corresponder à oxidação da calcopirita, e na varredura inversa foram observados os picos de corrente catódica I, II e IV. Ao inverter novamente o sentido da varredura de potenciais não foram observados os picos V, VI, VII e VIII, indicando que pode ter havido um bloqueio da superfície devido à grande quantidade de carga de oxidação e redução que circula em varredura lenta. Na varredura de potenciais iniciada no sentido negativo (fig. 5B) poucos picos foram observados: um pico largo e intenso a partir de $-0,5 \text{ V}$ e ao inverter o sentido da varredura o pico IX composto (IXA, IXB e IXC) que corresponde ao pico IX observado a 20 mV s^{-1} .

Figura 5 - VCs da calcopirita iniciando a varredura no sentido de potenciais positivos (A) e potenciais negativos (B) entre +1,0 e -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 0,01 \text{ mV s}^{-1}$.



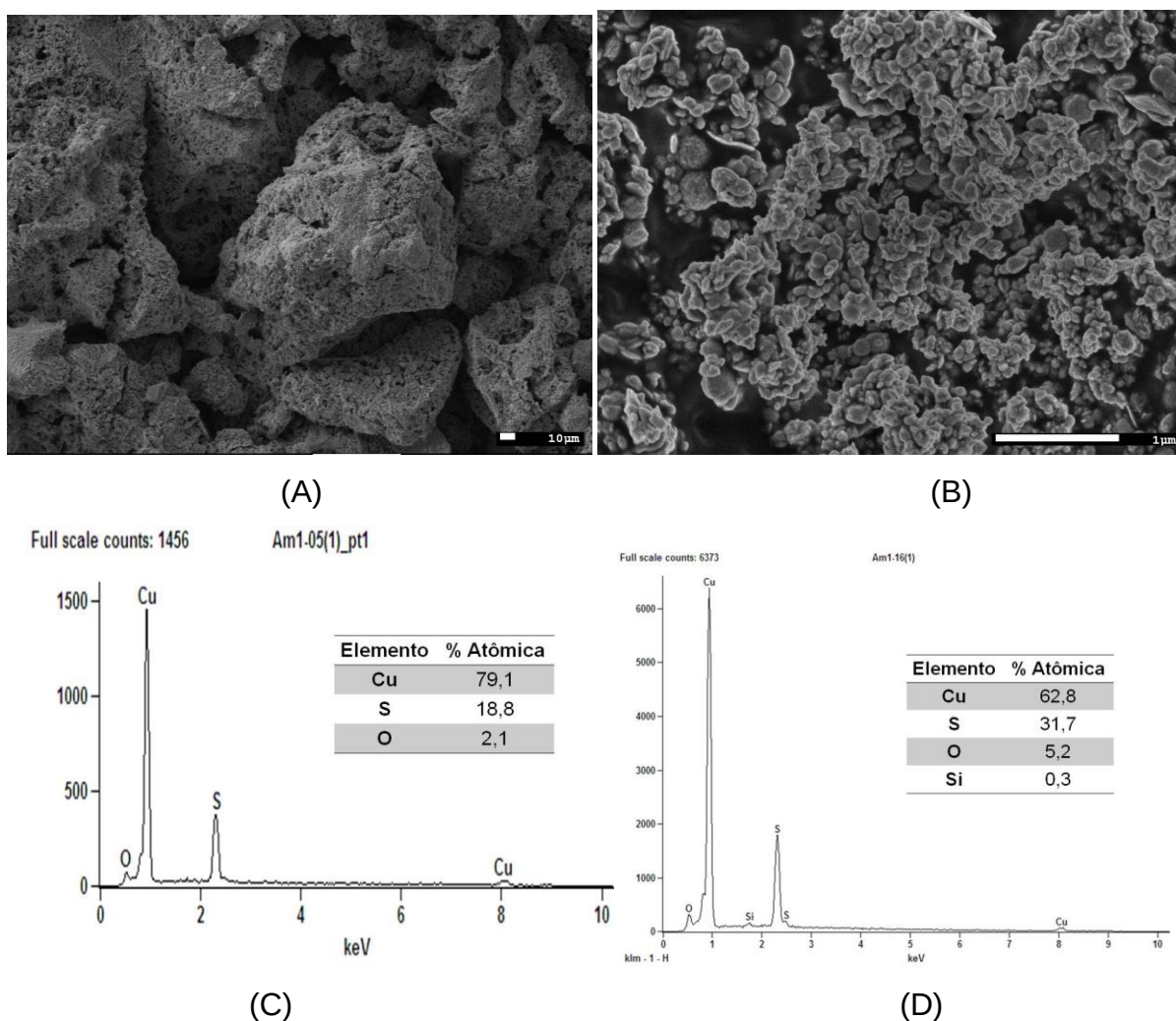
Fonte: Autor

Algumas observações devem ser feitas sobre esses experimentos a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ no intervalo de +1,0 a -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}: desprendimento de hidrogênio (H_2), desprendimento de material sólido da calcopirita para a solução, mudança da cor da solução de incolor para escura, tonalidade esverdeada (fig. 5A) e tonalidade amarelo-clara (fig. 5B). Diferentes análises foram feitas após o ensaio eletroquímico, como de XRD da amostra análise morfológica no mineral, e determinação da concentração de Fe e Cu em solução por AAS.

Na imagem de elétrons secundários (fig. 6A) para a amostra submetida à voltametria cíclica no sentido de potenciais positivos (fig. 5A), a superfície é heterogênea com grande quantidade de aglomerados, indicando a formação de um produto que se depositou na superfície do mineral. A análise de EDS dessa superfície detectou a presença dos elementos cobre, enxofre, e oxigênio em pequena proporção, sugerindo que o produto depositado pode ser sulfeto de cobre como CuS ou Cu₂S, conhecidos também como covelita e calcocita, respectivamente. A quantidade de material oxidado detectada é muito pequena conforme se observa pelo teor de oxigênio, espectro de EDS (fig. 6C). A solução resultante do ensaio de CV (fig. 5A) ficou com tonalidade esverdeada, com grande quantidade de material particulado suspenso no eletrólito. Por isso a solução foi filtrada, o sobrenadante analisado por AAS e o material particulado por EDS. O material particulado tem forma de aglomerados ovais com tamanho nanométrico, cuja análise por EDS (fig. 6D) mostrou grande quantidade de Cu e S, indicando que deve ser similar ao material formado sobre a superfície da calcopirita. Isso demonstra que uma grande

quantidade de sulfeto de cobre foi depositada na superfície e com o acúmulo deste material, houve seu desprendimento da superfície do mineral com consequente acúmulo de material na solução. A concentração de íons Fe^{3+} e Cu^+ encontrado no sobrenadante foi 1,33 e 0,05 mmol L^{-1} respectivamente. A superfície da calcopirita foi também analisada por XRD, sendo que nenhum pico significativo foi observado, sendo, portanto, um material amorfo, nanocristalino ou um produto muito pequeno depositado na superfície mineral.

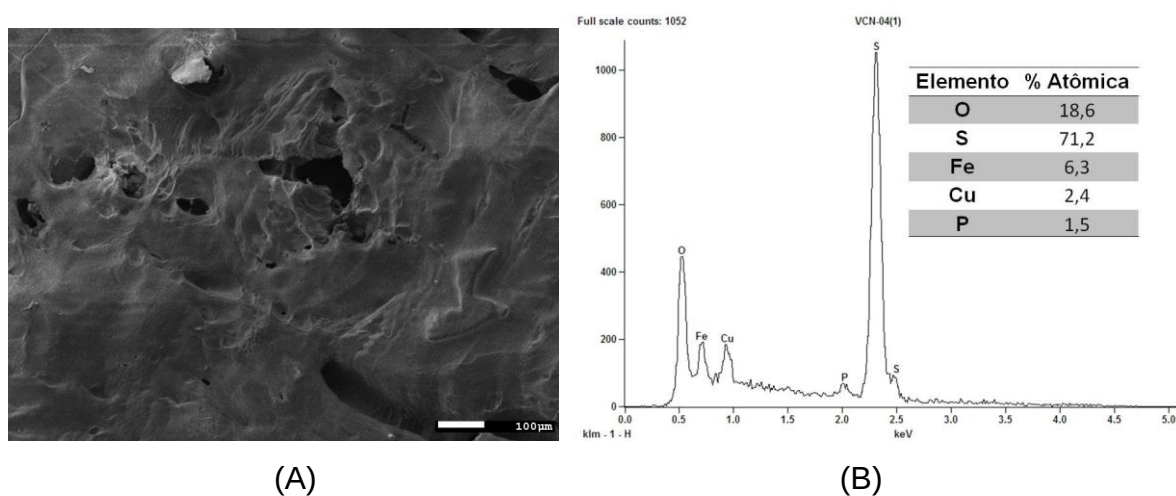
Figura 6 - Imagens de elétrons secundários (A) da superfície da calcopirita após o ensaio de CV com início em E_{OCP} e indo em direção a potenciais positivos, $v = 0,01 \text{ mV s}^{-1}$; (B) material particulado presente na solução após a CV; (C) Espectro de EDS da superfície mostrada na figura 6A; (D) Espectro de EDS da superfície mostrada na figura 6B.

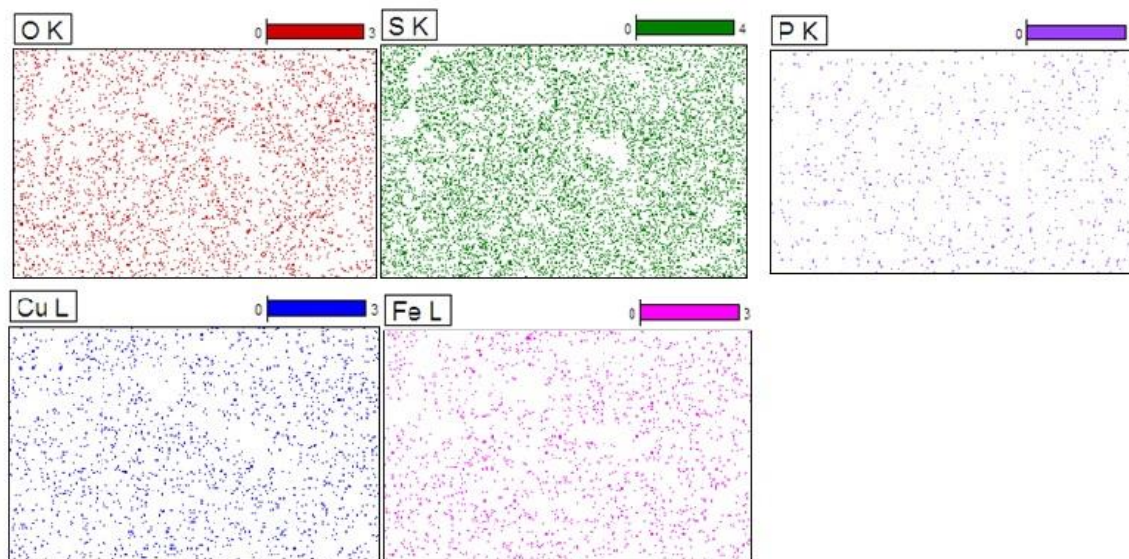


Fonte: Autor

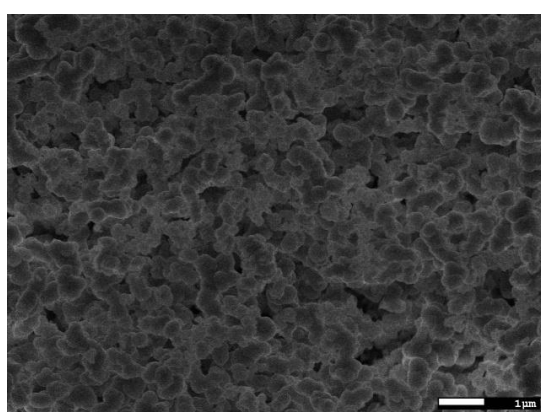
Para o ensaio de CV iniciando na direção de potenciais negativos em relação E_{OCP} (fig. 5B), a solução ficou com uma aparência turva e uma tonalidade amarelada, também com grande quantidade de material particulado no eletrólito; esse sistema foi analisado pelo mesmo procedimento analítico da amostra anterior. A fig. 7A mostra micrografia da superfície do mineral após o ensaio de CV, na qual observa-se uma camada compacta com alguns defeitos. Comparando com o estudo anterior (fig. 6A), o produto depositado é muito mais uniforme e compacto. A análise de EDS (espectro da fig. 7B), superfície mostrada na fig. 7A, mostrou grande quantidade de enxofre, e pequena quantidade de O, Fe, Cu e P. Essa análise revela a formação de enxofre elementar (S^0), e uma pequena quantidade de, possivelmente, CuO, FeO e fosfato destes metais. Segundo Majuste (2011), estudos que apontam para a formação de uma camada de enxofre elementar sobre a superfície da calcopirita indicam o crescimento de uma superfície rugosa. Essa camada foi considerada responsável por bloquear a superfície do eletrodo, e assim, diminuir a área da superfície exposta do mineral e, como resultado diminuir a lixiviação da calcopirita (MAJUSTE, 2011).

Figura 7 - Imagens da superfície da calcopirita após ensaios de CV iniciando a varredura no sentido de potenciais negativos em relação ao E_{OCP} : (A) imagem de elétrons secundários da superfície; (B) espectro de EDS da superfície; (C) mapas dos elementos O, Cu, P, S, e Fe da superfície da fig. 7A; (D) imagem de elétrons secundários do resíduo em pó obtido da solução; (E) espectro de EDS da superfície da figura 7D.

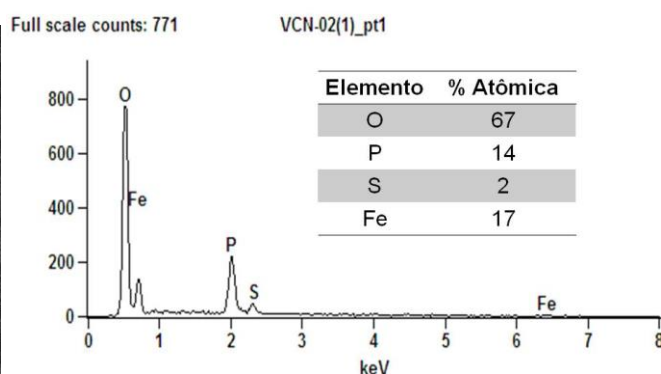




(C)



(D)



(E)

Fonte: Autor

O resíduo sólido proveniente da filtração da solução forneceu as imagens SEM da fig. 7D e o espectro de EDS da fig. 7E. As partículas são aglomerados e apresentam forma arredondada como no caso anterior (fig. 6B), porém o pó tem coloração amarela. O espectro EDS mostrou grande quantidade de oxigênio, e em proporções menores ferro e fósforo, sugerindo que este produto pode ser uma espécie portadora de fósforo e ferro. As concentrações de ferro ($2,82 \text{ mmol L}^{-1}$) e cobre ($1,21 \text{ mmol L}^{-1}$) na solução (sobrenadante) foram maiores do que as obtidas quando os CVs foram obtidos deslocando o potencial no sentido positivo (superiores ao E_{OCP} , fig. 5A). Esse resultado mostra que a grande quantidade de enxofre na

superfície do mineral se deve à dissolução preferencial dos íons ferro e cobre, o que não ocorreu na mesma proporção no ensaio anterior.

5.2.2 Voltametria cíclica em diferentes intervalos de potenciais a 20 mV s⁻¹

Após a análise de um intervalo amplo de potencial (+1,0 V a -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}), o mineral foi estudado em intervalos de potenciais mais específicos. Com objetivo de analisar o efeito da varredura de potenciais no sentido positivo em relação ao E_{OCP} da calcopirita foram obtidos voltamogramas fixando o limite catódico -0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e os limites de potenciais positivos em 0,65; 0,85; e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 20 mV s⁻¹. Iniciando no E_{OCP} e varrendo para potenciais superiores (fig. 8) observou-se que o aumento do limite do potencial aumentou a intensidade dos picos de corrente anódica e catódica e deslocou os potenciais de pico, respectivamente, para potenciais mais positivos e mais negativos, sugerindo um aumento na resistência das reações de transferência de carga, sugerindo uma irreversibilidade do processo. Na varredura no sentido de potenciais negativos não houve formação de pico definido quando o potencial foi até 0,65 V. As amostras ficaram com uma camada escura após os ensaios, exceto no caso em que o limite de potencial foi 0,65 V. Os picos de corrente assemelham-se aos picos I e IXC da fig. 5B.

Yin et al. (1995) em estudo de voltametria cíclica em meio de sulfato de sódio, entre -0,17 a 0,8 V/SCE, observaram uma corrente de redução em 0,11 V/SCE e um pico de corrente anódica ao redor de 0,32 V/SCE. Este par de picos foi atribuído, respectivamente, à reação de formação e dissolução da calcocita, equação 13 (YIN et al., 1995). Com base neste estudo, pode-se indicar que os picos I e IXC estão relacionados à formação e dissolução da calcocita.

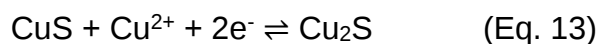
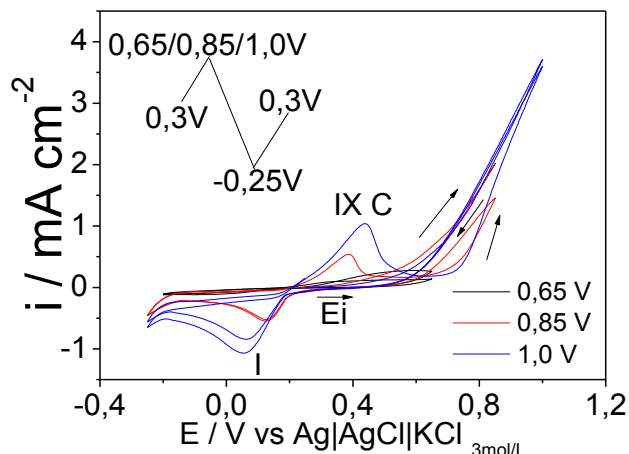


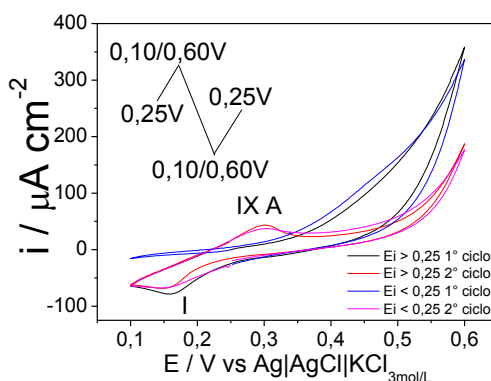
Figura 8 - CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} e indo na direção de potencial mais positivo: 0,65/0,85/1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} até -0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, a 20 mV s⁻¹.



Fonte: Autor

Foram obtidos voltamogramas cíclicos variando o potencial de inversão entre 0,60 a 0,10 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 20 mV s⁻¹, ou seja, próximos aos potenciais de formação dos picos I e IX. A fig. 9 mostra que houve o aparecimento dos picos IX (parte anódica) e I (parte catódica), entretanto o pico IX assemelha-se ao pico IXA da figura 5B, então foi denominado também de IXA, podendo ter formado algum produto diferente da fig. 7. O resultado foi semelhante tanto iniciando no sentido positivo como no negativo em relação ao E_{OCP} . A corrente de oxidação do 1º ciclo foi mais intensa do que no 2º ciclo em 0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} para ambos os CVs, isso se deve ao bloqueio da superfície e diminuição da área ativa entre o primeiro e o segundo, explicando, portanto, o decaimento da corrente anódica neste potencial.

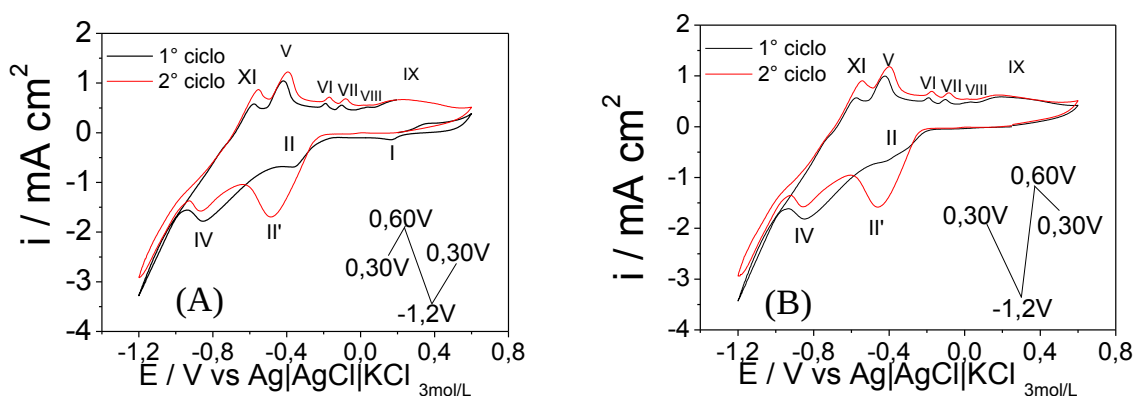
Figura 9 - CVs da calcopirita iniciando em E_{OCP} e varrendo no sentido de potenciais positivos ou negativos entre 0,60 V e 0,10 V, $v = 20$ mV s⁻¹.



Fonte: Autor

Os CVs feitos na direção negativa com o potencial positivo fixado em $0,6 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, fig. 10, mostraram um novo pico de corrente anódica em $-0,7 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ (XI) quando a direção da varredura foi invertida em $-1,2 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. Esse pico de corrente anódica não tem uma atribuição até o momento. Nestes CVs, o pico VIII aparece com muito baixa intensidade. A resposta de voltametria foi semelhante, independente do sentido em que foi feita a varredura, desde que iniciada no E_{OCP} , apenas não foi observado o pico I quando a varredura se iniciou no sentido negativo de potenciais (fig. 10B), que era esperado no 2º ciclo, mostrando que o pico I só surge quando o potencial é superior a $+0,6 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$.

Figura 10 - CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} e varrendo no sentido de potenciais positivos (A) e negativos (B) entre $0,60$ e $-1,2 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, 20 mV s^{-1} .

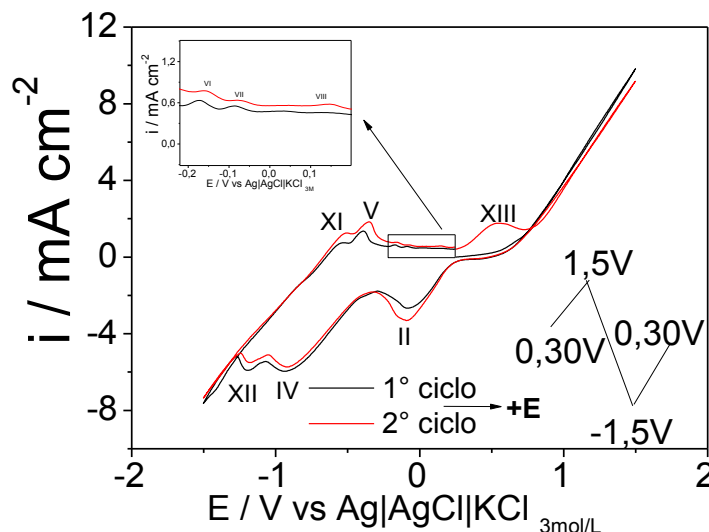


Fonte: Autor

Com o intuito de estudar o comportamento do pico XI da figura 10, foram obtidos voltamogramas cíclicos entre $+1,5 \text{ V}$ e $-1,5 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. A figura 11 mostra que o XI não aumentou sua intensidade quando o experimento foi realizado até $-1,5 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, mas houve o aparecimento de mais dois picos não observados nos voltamogramas anteriores. O pico XII foi observado na região de $-1,3 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ e pode ser atribuído à redução de algum produto, provavelmente de cobre e o pico XIII na região de $0,7 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, com uma intensidade mais elevada e com formato diferente do pico IX, que foi considerado um pico complexo. O pico XIII pode ser consequência da extensão dos limites positivos e negativos de potenciais, ou pode ser o próprio pico IX observado anteriormente. As correntes de pico nestes voltamogramas foram superiores àquelas

encontradas quando o intervalo de varredura foi menor, o que indica não ocorrer passivação da superfície e que se formam mais produtos de redução.

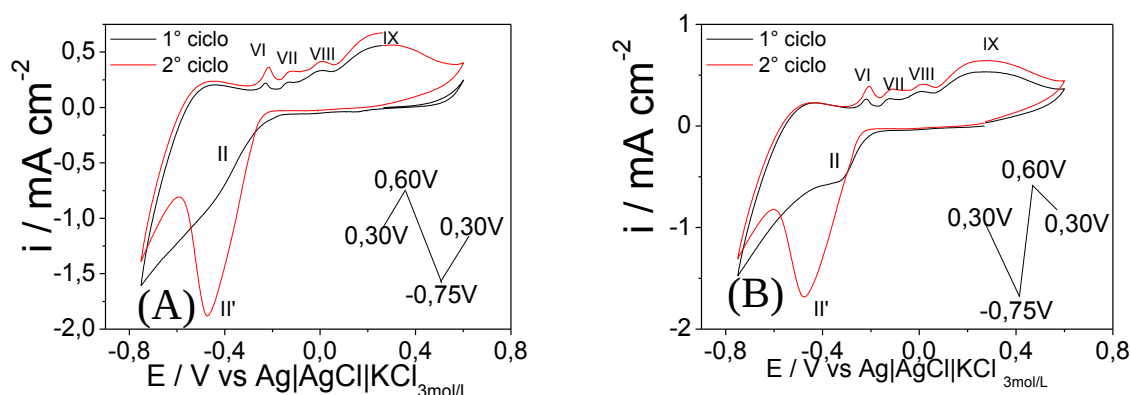
Figura 11 - CV da calcopirita iniciando no E_{OCP} e varrendo no sentido de potenciais positivos entre +1,5 e -1,5 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

Quando o limite catódico foi -0,75 V (fig. 12) não foi observado o pico V, indicando que este pico deve estar relacionado com o pico IV, que só aparece em potenciais mais negativos do que -0,75 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Os demais picos tiveram suas intensidades diminuídas quando comparados aos dos CVs obtidos com limite em -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, ou seja, as intensidades dos picos parecem estar relacionadas com processos que ocorrem em regiões de potenciais mais negativos do que -1,2 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e mais positivos do que +0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

Figura 12 - CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} e varrendo no sentido de potenciais positivos (A) e negativos (B) entre +0,60 e -0,75 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



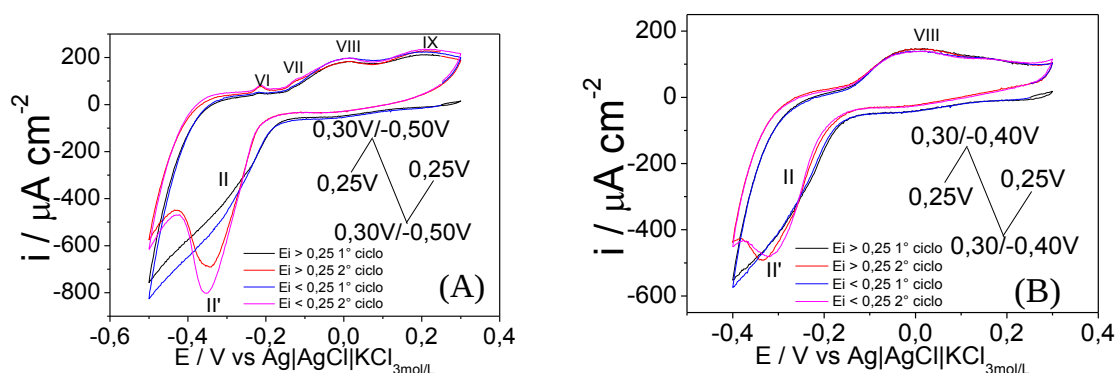
Fonte: Autor

Bevilaqua et al. (2009) estudando o mineral bornita (Cu_5FeS_4), observaram que os picos provenientes da oxidação do Cu(0) a Cu(I) ocorrem ao redor de -0,5 V/Ag|AgCl|KCl_{sat}, e a redução de Cu(I) a Cu(0) ocorre próximo a -1 V/Ag|AgCl|KCl_{sat}. (BEVILAQUA et al., 2009). Isso pode indicar que os picos IV e V sejam devidos, respectivamente, à redução de diferentes sulfetos de cobre com estado de oxidação do Cu(I) a Cu(0) e, conseqüentemente, à oxidação de Cu(0) a Cu(I) na forma de sulfeto de cobre, podendo ser a calcocita ou covelita. E pode ocorrer a formação de bornita na superfície da calcopirita, podendo ser a redução de produto intermediário nestes potenciais, isso foi comprovado em alguns trabalhos anteriores (MOREIRA et al., 1993; BEVILAQUA et al., 2009).

Nos voltamogramas entre +0,30 e -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 13A), o pico VI aparece com muito baixa intensidade no primeiro ciclo e aumenta no segundo. O mesmo ocorre com o pico VII, que aparece com uma pequena intensidade em ambos os ciclos, indicando que as intensidades de ambos estão relacionadas com processos que ocorrem em potenciais menores ou próximos de -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Quando a varredura é iniciada no sentido de potenciais negativos (fig. 13A) apenas é evidente o pico VIII após a inversão do potencial no 1º ciclo, o que mostra mais uma vez que o sentido que se inicia a varredura altera a superfície do mineral. Os demais picos se mantiveram com uma intensidade próxima à observada nas figuras anteriores. Já para os voltamogramas entre +0,30 e -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, fig. 13B, só houve o aparecimento dos picos II e VIII, em

que o pico II diminuiu de intensidade, indicando que os picos VI e VII estão relacionados com os potenciais entre -0,50 V e +0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

Figura 13 - (A) CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potenciais positivos e negativos entre 0,30 e -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B) CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potenciais positivos e negativos entre 0,30 V e -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

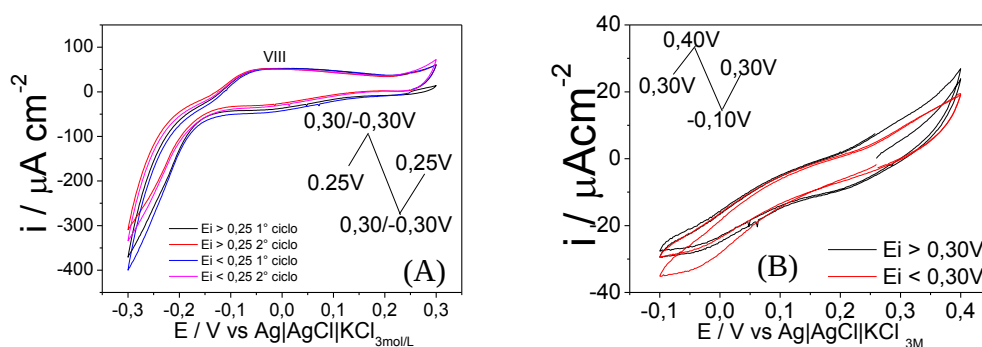


Fonte: Autor

Zhao et al. (2015a) atribuíram os picos VI e VII a oxidação da calcopirita a covelita (ZHAO, et al., 2015a), porém, isso precisa ser comprovado nesta dissertação.

A fig. 14 mostra um conjunto de voltamogramas cíclicos obtidos entre +0,30 e -0,30 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 14A) e entre +0,40 a -0,10 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 14B).

Figura 14 - (A) CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potenciais positivos e negativos entre 0,30 e -0,30 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, (B) CVs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potenciais positivos e negativos entre 0,40 e -0,10 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

Observa-se uma corrente catódica na escala de microamperes para $E < -0,14$ V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e o pico VIII com intensidade muito pequena (fig. 14A), enquanto que entre $+0,40$ a $-0,10$ V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 14B) não se observa nenhum pico de corrente a 20 mV s^{-1} . Isso está de acordo com o fato de que esta região não é uma região passiva, mas sim, é a região devida à característica de semicondutor da calcopirita. A teoria do semicondutor do tipo n que explica esse comportamento na região próxima ao E_{OCP} o descrevendo essa região como uma acumulação de elétrons na superfície (CRUNDWELL, 2015).

5.2.3 Voltametria cíclica em vários ciclos

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica em solução A do meio T&K entre os potenciais de $+1,0$ a $-1,0$ V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com diferentes números de ciclos e foram escolhidos até 5º, 10º e 20º ciclos a 20 mV s^{-1} iniciando em E_{OCP} indo no sentido positivo de potenciais (fig. 15A e B) e iniciando no E_{OCP} indo no sentido negativo de potenciais (fig. 15C). O motivo de fazer inúmeros ciclos consecutivos era observar os comportamentos dos vários picos no decorrer dos ciclos consecutivos.

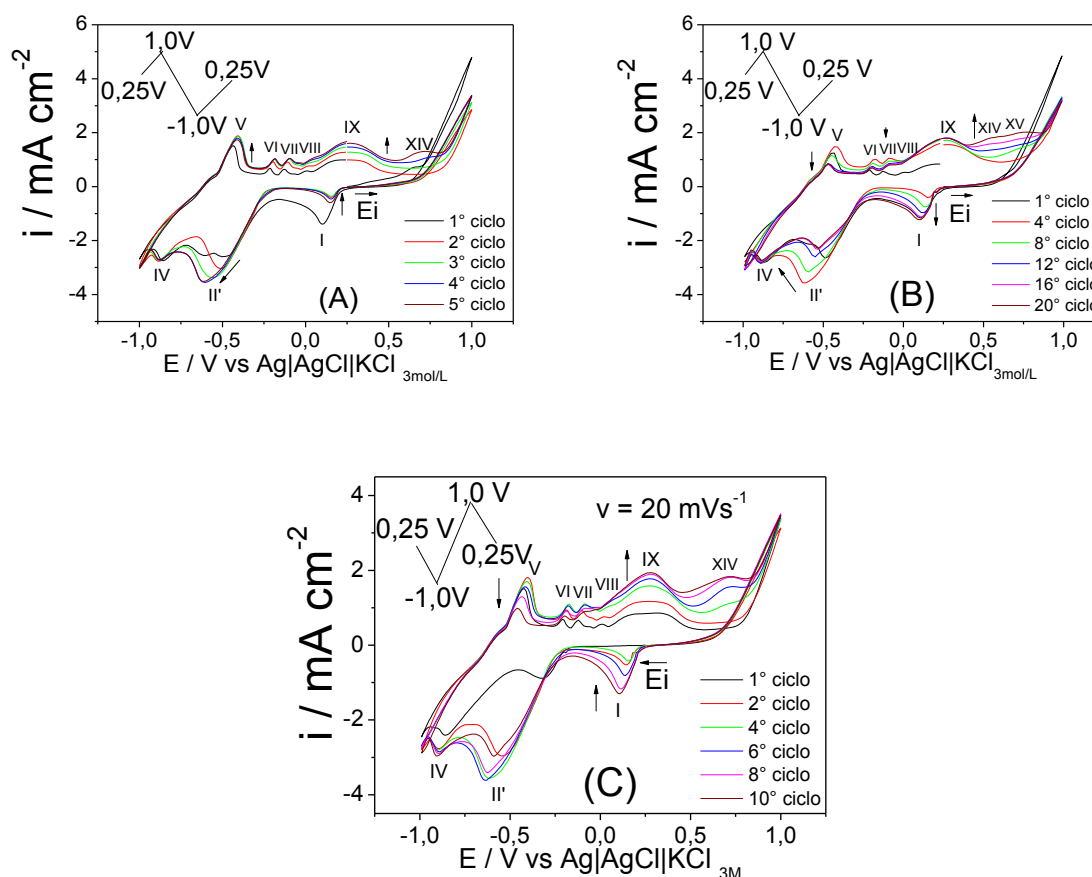
A figura 15A mostra os mesmos picos observados anteriormente neste intervalo de potenciais, porém, o pico I diminui de intensidade e se desloca para potenciais mais positivos conforme aumenta o número de ciclos. O pico II aumenta sua intensidade e desloca-se para potenciais mais negativos com o aumento do número de ciclos e os picos de corrente anódica se deslocaram para potenciais mais positivos. No 5º ciclo observa-se um novo pico na região de $+0,75$ V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (pico XIV), que pode ser atribuído à oxidação de alguma espécie formada no pico IX após vários ciclos, isso porque o pico IX está aumentando a intensidade no decorrer do ciclo e assim surgindo o pico XIV.

A fig. 15B (até 20 ciclos) mostra que o pico I tem sua intensidade diminuída até o 4º ciclo, e, posteriormente, aumenta de intensidade e se desloca gradativamente para potencial mais negativo. O pico II apresentou sua maior intensidade no quarto ciclo e sua intensidade diminui nos ciclos subsequentes. A partir do 8º ciclo apareceu o pico XIV, já observado no voltamograma anterior, e, no 12º ciclo de varredura ocorre o aparecimento de um novo pico, pico XV, que deve ser um desdobramento dos picos IX e XIV.

A fig. 15C mostra os voltamogramas cíclicos iniciando a varredura no sentido negativo de potenciais a partir de E_{OCP} . Verificou-se o voltamograma com 10 ciclos

consecutivos e observou-se que o pico I não está no primeiro ciclo, conforme já descrito anteriormente (fig. 4B). Para os demais ciclos houve aumento dos valores de corrente catódica. A partir do 4º ciclo apareceu o pico XIV, o mesmo não ocorreu com o pico XV, que após 10 ciclos de varreduras não foi observado para este ensaio.

Figura 15 - CVs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo (A) com 5 e (B) com 20 ciclos de varredura consecutivos e na direção de potencial negativo (C) com 10 ciclos consecutivos, no intervalo de +1,0 V até -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



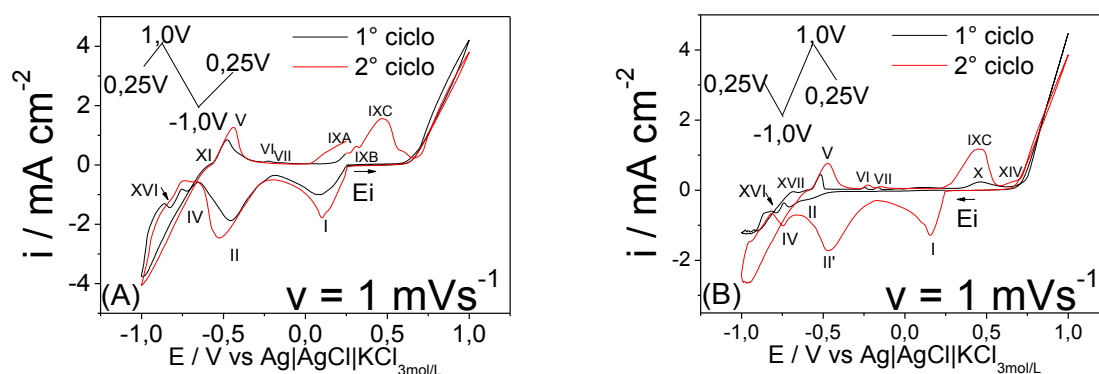
Fonte: Autor

5.2.4 Voltametria cíclica em outras velocidades de varredura de potencial

Ensaio de voltametria cíclica com dois ciclos consecutivos entre +1,0 e -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} foram realizados com diferentes velocidades em mV s^{-1} : 1, 2, 5, 10, 15 e 50 iniciando em E_{OCP} indo no sentido de potenciais negativos ou positivos em relação ao potencial de circuito aberto.

Para varreduras no sentido de potenciais positivos a 1 mV s^{-1} (figura 16A) foram observados os picos I, II, IV, V, VI, VII em ambos os ciclos, sendo que para o segundo ciclo notou-se comportamento semelhante ao da figura 5B, com o pico IX, desdobrando-se nos picos IXA, IXB e IXC. Um novo pico de corrente catódica foi observado em $-0,80 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, denominado pico XVI, presente apenas em baixas velocidades de varredura, provavelmente devido à redução da superfície enriquecida em cobre. Como já relatado anteriormente, nesta região ocorre a redução de cobre de diferentes sulfetos de cobre. Para o voltamograma iniciado no sentido de potenciais negativos em relação ao E_{OCP} (figura 16B), além dos demais picos característicos, foram observados o pico XVI, e o pico X (não foram observados no voltamograma da figura 16A).

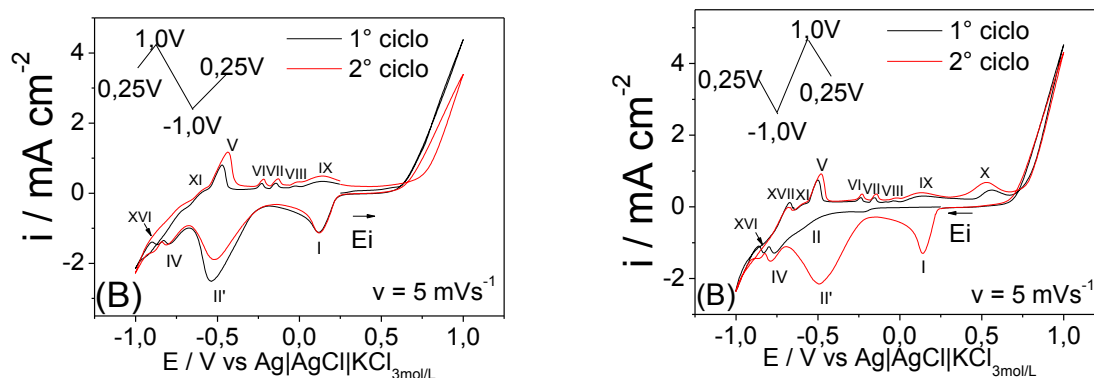
Figura 16 - CVs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo (A) e de potencial negativo (B) no intervalo de $+1,0$ e $-1,0 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

Os voltamogramas cíclicos obtidos a 5 mV s^{-1} (fig. 17) apresentaram um comportamento semelhante aos da figura 16, com aparecimento dos mesmos picos. Na figura 17A, o voltamograma obtido na direção de potenciais positivos também mostrou o pico XVI no primeiro ciclo de varredura, enquanto que os voltamogramas iniciados na direção negativa (figura 17B) mostraram um pico anódico em ambos os ciclos, não observado anteriormente, em $-0,70 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, denominado XVII.

Figura 17 - CVs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo (A) ou de potencial negativo (B) no intervalo de +1,0 a -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

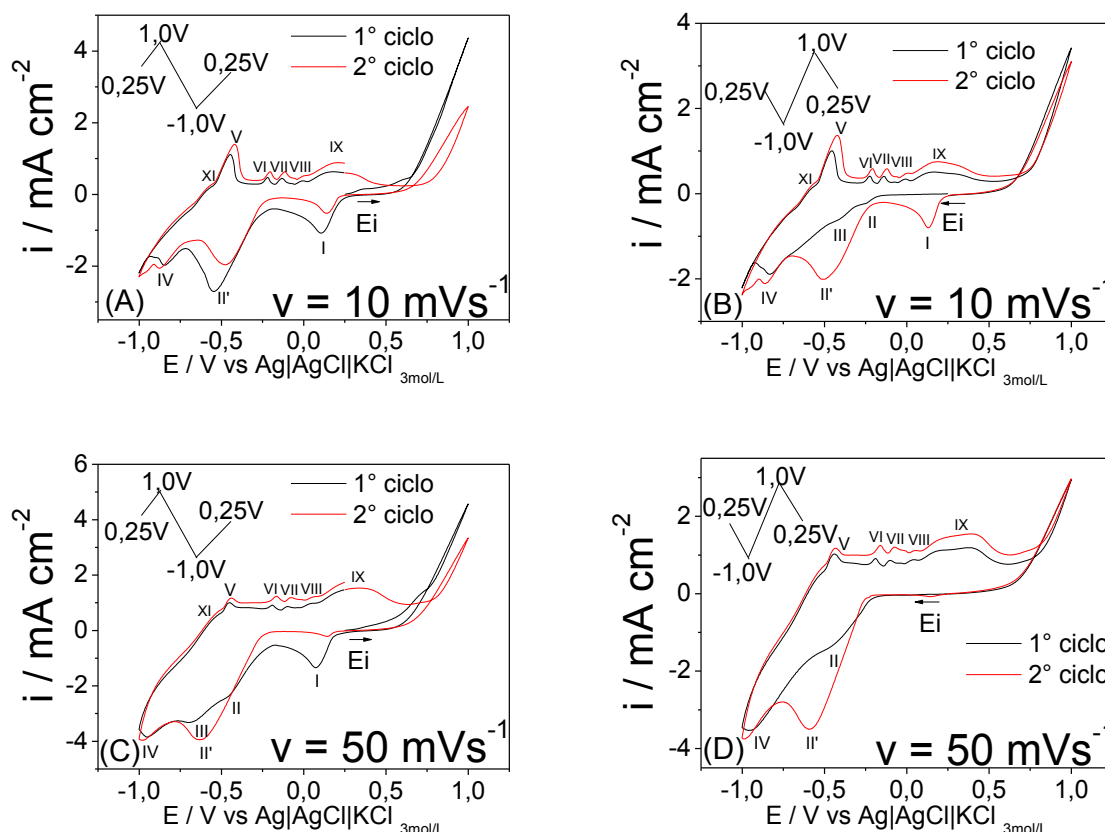


Fonte: Autor

Nas demais velocidades de varredura (10, 15, 50 mV s^{-1}) o comportamento observado foi similar ao já descrito para 20 mV s^{-1} . Assim, as figuras 18A e B mostram o pico XI ou o pico III dependendo da direção em que é feita a varredura de potencial (10 mV s^{-1}) que já havia sido observado na figura 4A e pode estar relacionado à redução de uma pequena fase presente no mineral e que só é observada em alguns ensaios de voltametria cíclica, não sendo identificada, devido a sua baixa intensidade e difícil ocorrência.

A figura 18C e D mostram os voltamogramas obtidos a 50 mV s^{-1} , nas quais foi observada a diminuição da intensidade da corrente dos picos. O pico I diminuiu muito de intensidade no 2º ciclo da varredura no sentido positivo de potenciais (fig. 18C) e não foi observado nos dois ciclos da varredura iniciada no sentido negativo de potenciais, sugerindo que nesta velocidade de varredura não foi possível detectar a redução do material nesta condição, indicando que em maiores velocidades de varredura a oxidação do material na superfície em potenciais superiores 0,7 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, diminui e como consequência não há o aparecimento do pico I de redução, já descrito anteriormente e que está relacionado com a oxidação em valores superiores a 0,7 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

Figura 18 - CVs da calcopirita no intervalo de +1,0 V a -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, iniciando na direção de potencial positivo (A) ou de potencial negativo (B), $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; iniciando na direção de potencial positivo (C) ou de potencial negativo (D), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

A análise da influência da velocidade de varredura de potencial na densidade de corrente e no potencial dos picos foi feita com gráficos de E_p vs. $\ln v$; $\ln i$ vs. $\ln v$ a partir dos quais se buscou dar uma explicação sobre possível mecanismo de formação de filmes em determinadas regiões de potencial.

A figura 19A mostra os gráficos de E_p vs. $\ln v$ e a figura 19B mostra os gráficos de $\ln i_p$ vs. $\ln v$ para os picos de corrente catódica I, II e IV. A tabela 2 mostra as equações das retas obtidas e o intervalo de v no qual esse comportamento foi observado.

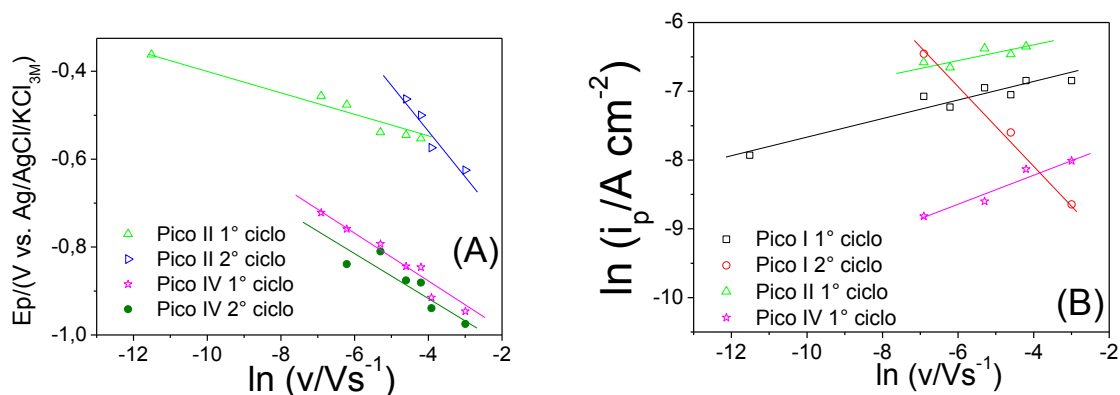
O potencial do pico I varia muito pouco com v no primeiro e segundo ciclos e a densidade de corrente, i , é proporcional a $v^{0,13}$ no primeiro ciclo e a $v^{-0,57}$ no segundo ciclo (tabela 2).

Para o pico II (1º ciclo) a relação foi linear em baixas velocidades de varredura e não variou em maiores valores de v . O mesmo comportamento linear foi encontrado no 2º ciclo, apenas com aumento do coeficiente angular e em velocidades mais elevadas. O comportamento do pico IV é interessante porque em ambos os ciclos há formação de retas paralelas entre si. Esse comportamento dos vários picos sugere a ocorrência de processos irreversíveis do ponto de vista eletroquímico, ou seja, quando ocorre a reação inversa, ela se dá a um potencial distante do valor da reação direta, muito superior à variação dos potenciais no sistema de Nernst.

É possível observar que o pico IV está relacionado com a redução direta da calcopirita ou da redução de um produto formado anteriormente da varredura catódica. O pico I não é observado no 1º ciclo da varredura catódica, o que sugere ser devido à redução de um produto da oxidação da calcopirita. O pico I e seu correspondente têm uma separação de picos superior a esperada para um processo reversível em solução. Já o composto formado no pico II parece ter tido influência do processo inverso e por isso dá uma reta com coeficiente angular bem diferente no 2º ciclo, ou seja, a reação ou a espécie envolvida no processo de eletrodo mudou no 2º ciclo em relação ao 1º ciclo.

O gráfico de $\ln i_p$ vs. $\ln v$, figura 19B, mostra que a densidade de corrente do pico I aumenta com a velocidade no primeiro ciclo, com um coeficiente angular de 0,13. Isso combinado com o potencial de pico que não varia sugere que ocorre uma reação de estado sólido (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006). O pico I no 2º ciclo ocorre de forma muito diferente quanto à densidade de corrente de pico, pois há a diminuição com o aumento da velocidade de varredura, v . Isso sugere que a cinética de formação da espécie que se reduz no pico I é fortemente dependente das modificações que ocorrem na superfície durante o segundo ciclo. Esse resultado mostra que em maior velocidade de varredura se produz quantidade muito pequena de espécie que vai se reduzir no pico I durante o 2º ciclo, por isso quanto maior a velocidade, menor será a densidade de corrente do pico no 2º ciclo.

Figura 19 - (A) Gráfico de E_p vs. $\ln v$ (B) Gráfico de $\ln i_p$ vs. $\ln v$ dos picos catódicos I, II e IV em diferentes em velocidades.



Fonte: Autor

Tabela 2 - Equações da reta (A) Gráfico de E_p vs. $\ln v$ (B) Gráfico de $\ln i_p$ vs. $\ln v$ dos picos catódicos I, II e IV.

Pico	Equação da reta	Pico	Equação da reta
I 1º ciclo	$E_p = 0,06191 + (-0,0084)\ln v$	I 1º ciclo	$\ln i = -6,35545 + 0,13027\ln v$
I 2º ciclo	$E_p = 0,12599 + 0,0024\ln v$	I 2º ciclo	$\ln i = -10,00587 + (-0,56813)\ln v$
II 1º ciclo	$E_p = -6,35545 + 0,13027\ln v$	II 1º ciclo	$\ln i = -5,96896 + 0,0944\ln v$
II 2º ciclo	$E_p = -10,00587 + (-0,56813)\ln v$	II 2º ciclo	$\ln i = -7,28323 + (-0,13519)\ln v$
IV 1º ciclo	$E_p = -5,96896 + 0,0944\ln v$	IV 1º ciclo	$\ln i = -7,49592 + 0,18606\ln v$
IV 2º ciclo	$E_p = -7,49592 + 0,18606\ln v$	IV 2º ciclo	$\ln i = -8,68552 + (-0,02528)\ln v$

Fonte: Autor

Nos gráficos para os picos anódicos observa-se que para os picos V e VI no gráfico de E_p vs. $\ln v$, figura 20A, ambos os picos e ciclos mostraram que não há variação do potencial de pico em relação à velocidade de varredura. Com esse resultado, há a sugestão de que ambos os picos correspondem à oxidação de espécies que são formadas durante a redução, não sendo influenciados por outros processos. O mesmo comportamento foi observado para o pico VII, onde este se mantém praticamente independente da velocidade de varredura de potencial, com valores muito próximos do coeficiente de transferência de carga (angular) para os dois ciclos.

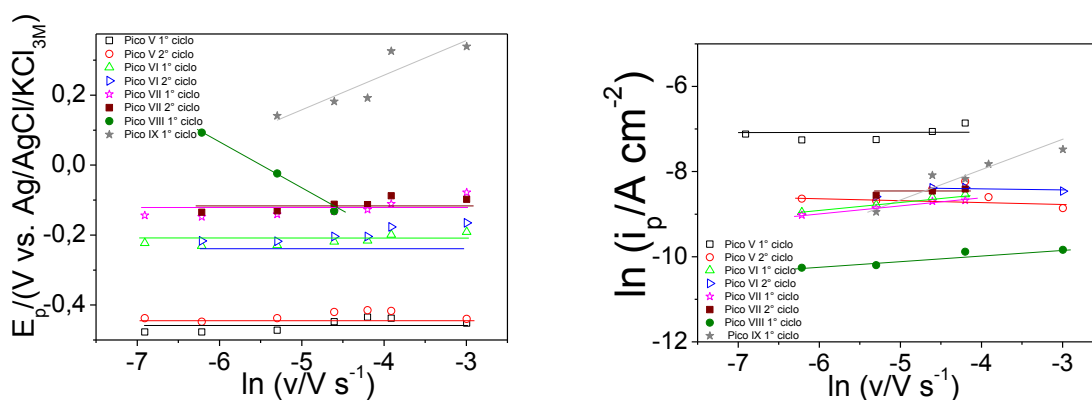
O comportamento do pico VIII foi diferente em relação aos picos anteriores. Neste caso há um decréscimo do potencial com o aumento da velocidade até o ensaio eletroquímico de 10 mV s^{-1} . Para velocidades maiores não foram

apresentados os pontos na figura 20A, mas foi observado que houve um aumento dos valores de potencial de pico. Este comportamento sugere que em baixas velocidades, há mais carga sobre o mineral, e assim, produz mais substâncias à medida que aumenta a velocidade. Com a menor quantidade de carga nas velocidades maiores, o potencial de pico se desloca no sentido de menores potenciais, pois a oxidação de menor quantidade de espécies formada na superfície fica facilitada. O pico IX mostrou um aumento do potencial à medida que aumenta a velocidade v , isso indica uma maior dificuldade de oxidação das espécies, o que é esperado para um processo de transferência de carga irreversível.

Para o gráfico de $\ln i_p$ vs. $\ln v$, figura 20B, para os picos anódicos foi observado que a densidade de corrente do pico V não variou com a velocidade para os dois ciclos; o valor do coeficiente de transferência de carga foi de 0,09 e 0,11 respectivamente. A única coisa diferente observada é que a corrente no 2º ciclo é bem menor do que no 1º ciclo. Essa diminuição da corrente no 2º ciclo pode ser atribuída ao fato de os produtos se acumularem no eletrodo fazendo com que diminua o processo de oxidação no 2º ciclo. Em relação ao pico VI, ocorre um aumento da corrente com a velocidade em ambos os ciclos, só foi observado a menor densidade de corrente no segundo ciclo.

O pico VII aumenta ligeiramente a densidade de corrente no 1º ciclo até a velocidade de 15 mV s^{-1} e o comportamento é semelhante no 2º ciclo. O pico VIII mostra ligeiro aumento da corrente com a velocidade no primeiro ciclo; para o ciclo seguinte ocorreu a dispersão das densidades de corrente, não mostrou nenhum comportamento linear. O pico IX mostra um aumento de densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura no 1º ciclo; isso é esperado quando o processo é irreversível. Os vários processos de oxidação ocorrem com pequeno aumento de corrente com a velocidade, isso sugere que ocorre o crescimento de filmes na superfície da calcopirita, com exceção ao pico IX, cuja a corrente aumenta significativamente com v quando comparado aos demais picos.

Figura 20 - (A) Gráfico de E_p vs. $\ln v$ (B) Gráfico de $\ln i_p$ vs. $\ln v$ dos picos anódicos V, VI, VII, VIII e IX em diferentes em velocidades.



Fonte: Autor

Tabela 3 - Equações da reta (A) Gráfico E_p vs. $\ln v$ (B) Gráfico de $\ln i_p$ vs. $\ln v$ dos picos anódicos V, VI, VII, VIII e IX.

Pico	Equação da reta	Equação da reta
V 1º ciclo	$E_p = -0,40479 + 0,01071 \ln v$	$\ln i = -6,60524 + 0,09248 \ln v$
V 2º ciclo	$E_p = -0,40874 + 0,00453 \ln v$	$\ln i = -9,08066 + (-0,46249) \ln v$
VI 1ºciclo	$E_p = -0,17043 + 0,00923 \ln v$	$\ln i = -7,63573 + 0,21297 \ln v$
VI 2º ciclo	$E_p = -0,11838 + 0,01744 \ln v$	$\ln i = -8,28016 + 0,0402 \ln v$
VII 1ºciclo	$E_p = -0,0495 + 0,0158 \ln v$	$\ln i = -9,60995 + (-0,18128) \ln v$
VII 2ºciclo	$E_p = -0,0483 + 0,01422 \ln v$	$\ln i = -7,85177 + 0,1840 \ln v$
VIII 1ºciclo	$E_p = 0,14164 + 0,0333 \ln v$	$\ln i = -9,36242 + 0,14616 \ln v$
IX 1º ciclo	$E_p = 0,63567 + 0,09511 \ln v$	$\ln i = -5,56489 + 0,60414 \ln v$

Fonte: Autor

A variação linear de potencial de pico com logaritmo da velocidade de varredura sugere se tratar de um processo irreversível (NOEL e VASU, 1990), o que permite obter o valor do coeficiente de transferência de carga para processos em solução. No presente caso, são poucos os processos em solução, pois a maioria ocorre em estado sólido. Esses poderiam ser classificados como crescimento direto de filme, nucleação e crescimento, dissolução-precipitação etc., porém, a complexidade dos picos observados, o fato de serem sugeridas várias reações para a mesma região de potenciais com número diferente de número de F/mol dificultam qualquer estimativa dos valores de coeficiente de transferência de carga.

A voltametria cíclica foi explorada no sentido de indicar a existência de processos de nucleação e crescimento na varredura direta, na qual se sugere a formação de enxofre elementar e especialmente na região do pico I. Na região de formação de enxofre elementar durante o processo de oxidação há indícios de um processo de nucleação e crescimento (maior corrente no mesmo potencial ao inverter a direção da varredura de potencial), o que não foi verificado na região do pico I. Para aprofundar o conhecimento mecanístico de formação de filmes na superfície do eletrodo é necessário conhecer a natureza química do produto formado (análise de estados de oxidação, difração eletrônica dos produtos etc.), associar experimentos de eletrodo rotatório e se possível disco-anel rotatório, investigar a aplicação de outros valores de potencial após a inversão do sentido da varredura iniciada na direção de $E < E_{OCP}$, avaliar as cargas em função do potencial além de outros. Esses estudos não fazem parte dos objetivos desse trabalho e devem ser exploradas na sequência por membros do grupo.

5.2.5 Voltametria cíclica com programas complexos de perturbação do potencial

Os programas mais complexos de potencial foram utilizados com o objetivo de concentrar alguns intermediários ou produtos da oxidação e redução da calcopirita para facilitar seu estudo ou mesmo sua identificação. Esse procedimento também auxiliou na escolha dos potenciais para os estudos de cronoamperometria e impedância eletroquímica. Portanto, o princípio dos programas de potencial aplicados foi a introdução de uma etapa com potencial fixo, em que se variou o tempo nesta etapa, ao término da qual foi dada sequência à varredura do potencial. Esses ensaios foram realizados em velocidades de varredura de 20 mV s^{-1} e $0,01 \text{ mV s}^{-1}$, uma condição de varredura potenciodinâmica e uma condição quase-potenciostática (quase-potenciostática). Para melhor entendimento os programas de perturbação do potencial foram inseridos nas figuras.

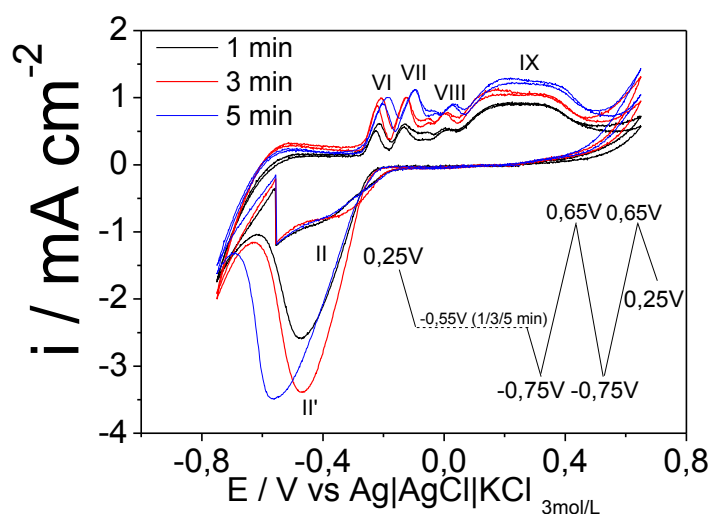
5.2.5.1 *Programas de potencial aplicados em condição potenciodinâmica de varredura do potencial (20 mV s^{-1})*

A figura 21 mostra o voltamograma cíclico obtido entre -0,75 a 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com dois ciclos consecutivos e com interrupção da varredura em -0,55 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} por tempos de 1, 3 e 5 min. Para cada tempo a superfície do eletrodo era lixada e polida antes de aplicar o programa de potencial.

O limite de potencial positivo foi escolhido de forma a não originar o pico I e o limite negativo no primeiro pico de redução da calcopirita (pico II). Observa-se que ao fixar o potencial, a corrente catódica em $-0,55 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ diminui com o tempo indicando que está sendo consumida a calcopirita. Ao dar sequência à varredura de potenciais, observa-se que as correntes anódicas de todos os picos (VI, VII, VIII e IX) aumentaram conforme aumentou o tempo de interrupção da varredura. Isso mostra que esses picos de corrente anódica são consequência da redução da calcopirita e não da oxidação da própria calcopirita, sendo provenientes da oxidação dos produtos de redução.

No 2º ciclo é nítido o aumento do pico II entre os tempos 1 e 3 minutos, e ocorre o deslocamento deste pico para potencial mais negativo ao passar de 3 para 5 minutos de pausa no potencial de $-0,55 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. Esse aumento de corrente pode ser consequência de aumento de área ativa em função da redução da camada inicial de calcopirita, e ensaios fixando o potencial próximo a $-0,55 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ demonstraram que a superfície do eletrodo se enriquece em cobre e diminui o teor de ferro, o que sugere a dissolução do ferro durante a redução da calcopirita. Em função disso, é possível sugerir que os picos de corrente anódica mencionados acima se devem à oxidação de uma superfície enriquecida em cobre em relação à calcopirita original.

Figura 21 - CVs da calcopirita no intervalo de $-0,75 \text{ V}$ até $0,65 \text{ V}$, iniciando na direção de potencial negativo com diferentes tempos de interrupção da varredura em $-0,55 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

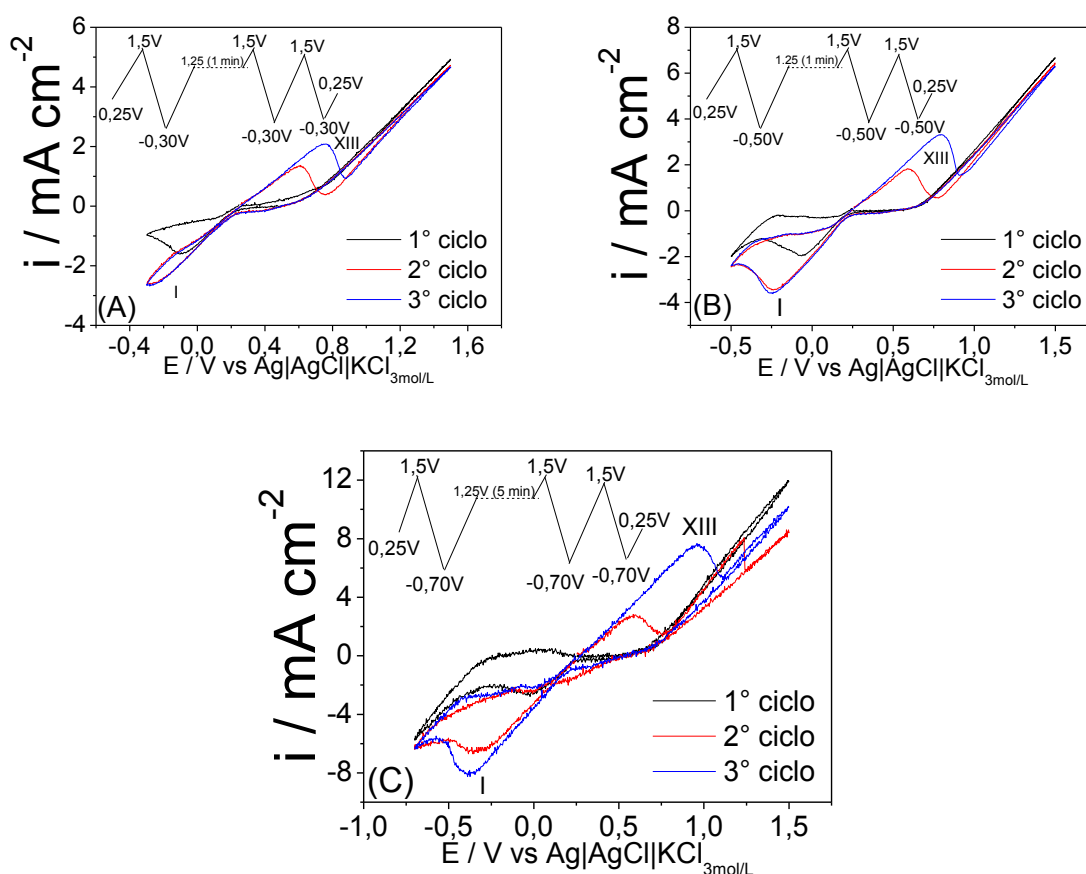


Fonte: Autor

Em seguida buscou-se saber qual seria a influência da oxidação da calcopirita sobre o pico (I) de redução fixando o limite de potenciais positivos em +1,5 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com inversão da varredura no sentido de potenciais negativos nos potenciais: -0,30; -0,50 e -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, e registrando 3 ciclos. O potencial de inversão precisou ser alterado (para uma vez que o pico de redução (pico I) se deslocava à medida que aumentava o tempo de oxidação (1, 3 e 5 min) +1,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}). No potencial de +1,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} era nítida a oxidação da calcopirita, conforme já descrito anteriormente.

A figura 22 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes tempos de pausa do potencial em +1,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e diferentes potenciais de inversão do ramo catódico.

Figura 22 - CVs da calcopirita no intervalo de +1,5 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} até (A) -0,30, (B) -0,50 e (C) -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, iniciando na direção de potencial positivo com diferentes tempos de pausa em +1,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}: (A e B) 1 minuto e (C) 5 minutos, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

A figura 22A mostra o conjunto de voltamogramas com pausa de 1 min em $+1,25 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ e inversão da varredura em $-0,30 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. O pico I foi observado em $\sim -0,15 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, consequência da oxidação da calcopirita, e no 2º ciclo notou-se o pico XIII já descrito na figura 11, que surge quando o limite de potenciais positivos ultrapassa $+1,0 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. Nesta condição os 2º e 3º ciclos não mostram o pico I bem definido, porque o potencial desse pico se desloca para valores mais negativos, indicação clara de aumento da resistência do filme produzido na superfície do eletrodo a $+1,25 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ como consequência da formação de maior quantidade de produtos da oxidação de calcopirita. Esse resultado também confirma que não houve passivação da calcopirita neste potencial. Os voltamogramas cíclicos da figura 22 são característicos de um controle ôhmico em que a solução contida nos poros do filme controla a velocidade do processo de eletrodo, por apresentarem uma reta nos picos de redução e oxidação (CALANDRA et al., 1974). O potencial do pico anódico XIII ficou mais positivo no 3º ciclo e o deslocamento foi maior quanto maior o tempo de pausa em $+1,25 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. Os resultados de 3 min de pausa em $+1,25 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ não foram apresentados, pois são semelhantes aos de 5 min.

Como mencionado anteriormente, o potencial de inversão no sentido negativo de potenciais foi ampliado para detectar o pico I (fig. 22B) com 1 min de pausa em $+1,25 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. Entretanto isso não foi suficiente para tempos de pausa maiores como 3 e 5 min. Por isso, o limite do potencial negativo de inversão foi fixado em $-0,70 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ como mostra a figura 22C para o tempo de pausa de 5 min, uma vez que para os 2º e 3º ciclos o pico I pode ser detectado. Neste caso o pico I ocorre a $-0,45 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, com um deslocamento de potencial de $0,30 \text{ V}$ em relação à posição do pico I com 1 min de pausa em $+1,25 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ (fig. 22A). Ao mesmo tempo a corrente catódica do pico I passou de $\sim 6 \text{ mA cm}^{-2}$ (fig. 22A, 1 min de pausa) para $\sim 12 \text{ mA cm}^{-2}$ (fig. 22C, 5 min de pausa), o que indica oxidação de maior quantidade da calcopirita, ou seja, um espessamento do filme que deve ser poroso, atribuído a este aumento significativo da corrente anódica.

5.2.5.2 Programa de potencial aplicado em condição quase-potenciostática de varredura de potencial ($0,01 \text{ mV s}^{-1}$)

Na condição quase-potenciostática foram feitos dois experimentos: um sem pausa de potencial entre 0,0 e +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e outro com pausa em potencial, subdividido em dois experimentos, entre -0,20 e +0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. O primeiro experimento foi feito para verificar se o potencial do pico I seria antecipado quando feito o voltamograma cíclico em baixa velocidade de varredura e sem pausa no potencial de crescimento do filme produto da oxidação da calcopirita e o segundo foi para verificar o efeito da pausa num potencial de início da oxidação da calcopirita.

No primeiro experimento, sem pausar o potencial, figura 23A, observou-se comportamento bastante diferente do encontrado nas demais voltametrias cíclicas obtidas com maior velocidade de varredura do potencial. Na oxidação do mineral verificou-se um máximo de corrente ao redor de +0,90 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, com corrente anódica muito elevada (12 mA cm^{-2}), e na varredura inversa observou-se um pico de corrente catódica em $\sim +0,25 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. Esse pico deve corresponder ao pico I porque ocorre em potencial próximo ao observado nos demais voltamogramas anteriores (figs. 4, 5 e 15, pico I com $E_p \approx +0,15 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$) em diferentes velocidades de varredura e sem pausa em potencial de crescimento de filme. Verifica-se também no voltamograma (fig. 23A) que há um cruzamento da curva nas varreduras direta e inversa sugerindo um processo de nucleação e crescimento (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006). Após esse ensaio encontrou-se grande quantidade de material particulado de cor amarela em suspensão na solução, que foi filtrada e o resíduo e a superfície do mineral foram analisados por SEM.

Na análise da superfície da calcopirita, fig. 23B, observaram-se muitos defeitos, poros, uma superfície bem diferente de outros ensaios. Na análise por EDS (fig. 23C) foi detectado grande quantidade de enxofre, e pequenas quantidades de cobre e oxigênio, ou seja, formou-se uma camada rica em S. A formação de um filme poroso de S tem sido descrita na literatura (KLAUBER et al., 2001; KLAUBER, 2008; SASAKI et al., 2012) em alguns casos como responsável pela camada passiva da calcopirita e em outros como impedimento para sua dissolução (KLAUBER et al., 2001; KLAUBER, 2008; NAVA; GONZALEZ, 2006). Na análise do

pó que saiu como resíduo na filtração da solução, fig. 23D, observa-se a formação de aglomerados de forma arredondada, cujo EDS revelou elevado teor de oxigênio, e em menores quantidades Fe e P, e mínima quantidade de S (provavelmente elementar), indicando que o pó pode ser um fosfato de ferro. Foi realizado difração de raios X neste pó, entretanto o difratograma mostrou uma elevada quantidade de ruído e uma baixa intensidade dos picos, o que provavelmente pode ser atribuído a um material nanocristalino ou amorfo.

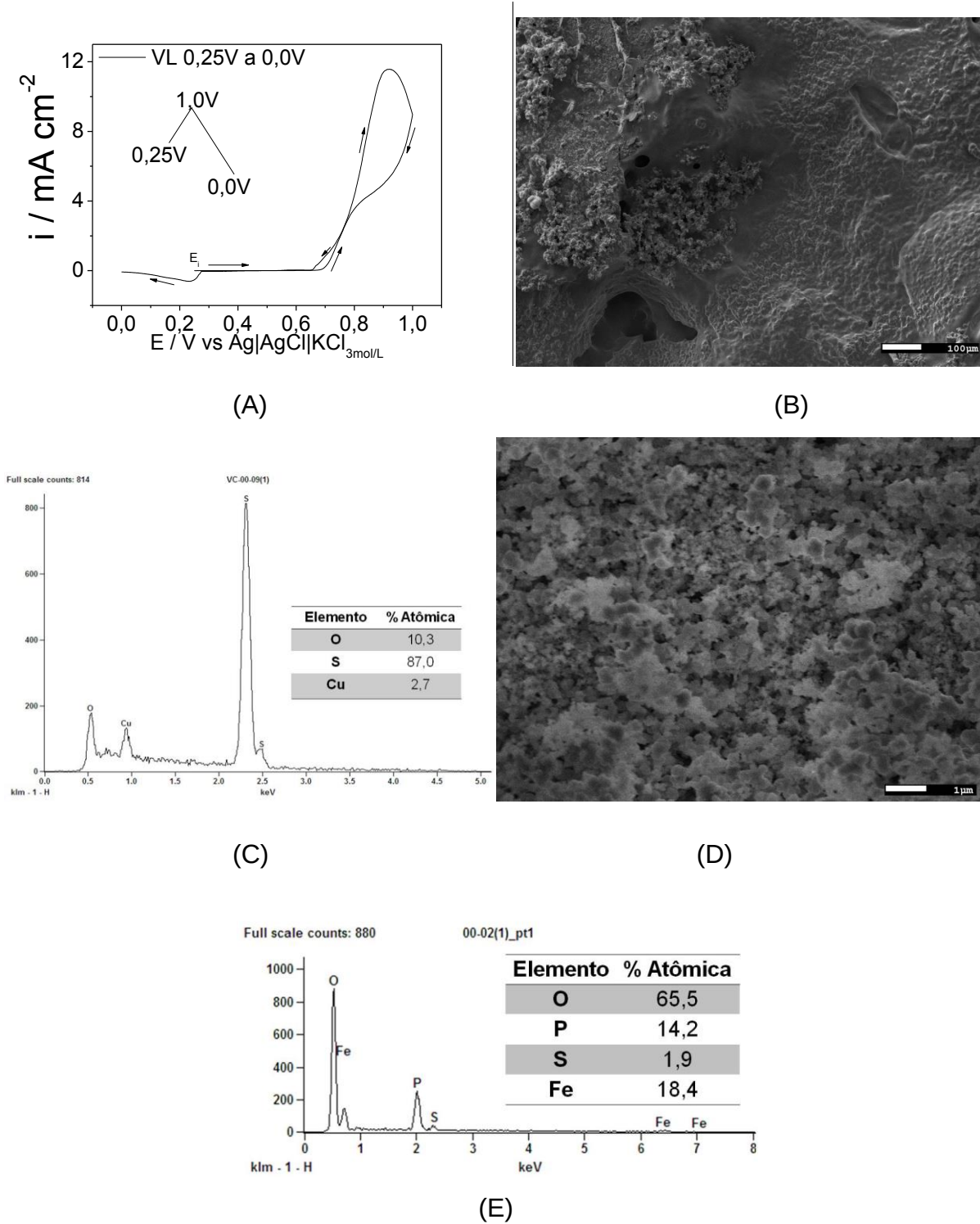
A solução também foi analisada por AAS e encontrou-se $1,06 \text{ mmol L}^{-1}$ e $2,09 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente, de ferro e cobre. Essa concentração de cobre e ferro (a maior encontrada em solução após ensaios eletroquímicos) (ver item V. 5) indica fortemente que não há passivação da calcopirita e que nestas condições ambos cobre e ferro se dissolvem.

No segundo conjunto de experimentos foi acrescentado uma pausa em determinado potencial por 20 min. Neste conjunto, foram realizados dois ensaios de voltametria cíclica a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ entre $0,70$ e $-0,20 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$.

A figura 24 mostra os voltamogramas cíclicos com diferentes programas de perturbação do potencial no intervalo entre $+0,70$ e $-0,20 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$.

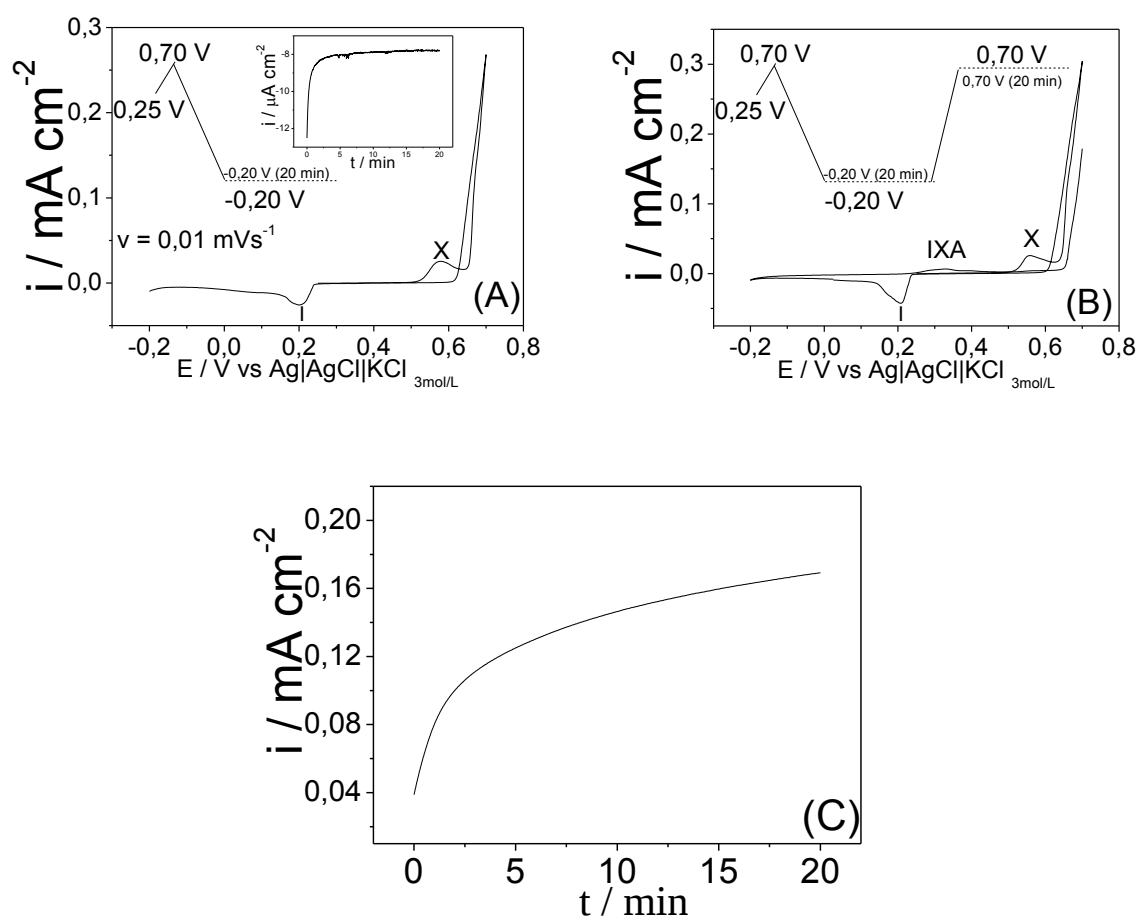
Outro teste de voltametria cíclica foi feito entre $0,25$ e $0,70 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ com a inversão até $-0,20 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ e pausa nesse potencial por 20 minutos (não foi obtida a curva deste procedimento), seguida da varredura de volta até $0,70 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ com a velocidade de $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ e pausa de 20 min nesse potencial. O voltamograma foi similar ao anterior e o pico de corrente anódica (IXA) com muito baixa intensidade foi o único pico anódico detectado. Na aplicação do potencial de $0,70$ por 20 minutos foi observado o aumento da corrente anódica com o decorrer do tempo, com valor máximo igual a $0,16 \text{ mA cm}^{-2}$ ao final do teste eletroquímico. Em seguida foi feita a microanálise da superfície da calcopirita por EDS.

Figura 23 - (A) CV da calcopirita de 0,25 a 1,0 V/Ag|AgCl|KCl₃mol/L e a varredura inversa até 0,0 V a $v = 0,01 \text{ mV s}^{-1}$; (B) Imagem de elétrons secundários da superfície após o ensaio de CV; (C) microanálise por EDS da superfície do mineral; (D) imagem de elétrons secundários do pó em suspensão na solução após o ensaio de CV; (E) microanálise por EDS do pó.



Fonte: Autor

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos da calcopirita obtidos com a aplicação de diferentes programas de potencial inseridos na figura: (A) CV da calcopirita com aplicação do programa de potencial com 20 min em $-0,20 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$; (B) CV da calcopirita aplicando o programa de potencial inserido na figura, com pausa nos potenciais de $-0,20$ e $+0,70 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ por 20 minutos, $v=0,01 \text{ mV s}^{-1}$; (C) cronoamperograma da calcopirita com pausa de 20 min em $+0,70 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ após o ensaio de CV da figura B.

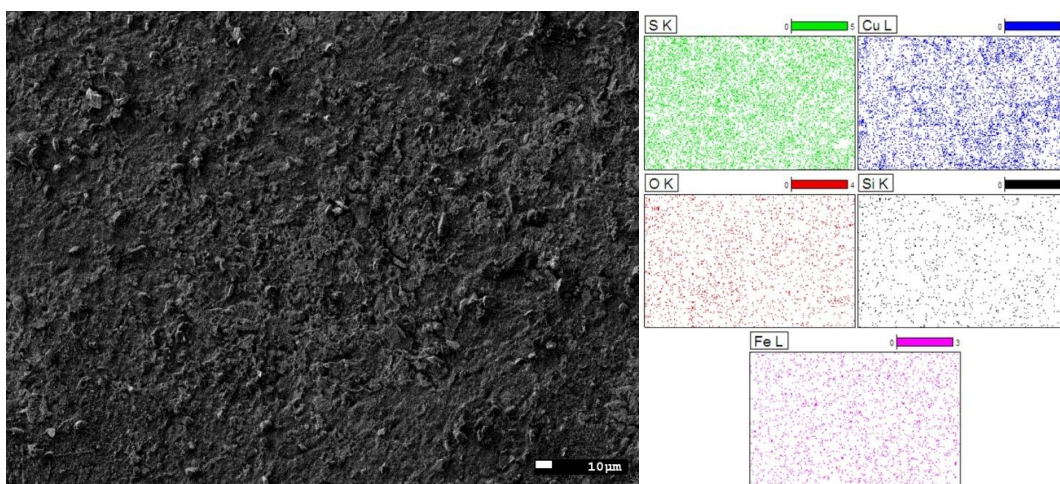


Fonte: Autor

A fig. 24A mostra o voltamograma cíclico obtido conforme programa (inseto da fig. 24A) e ao final foi obtido o cronoamperograma com a aplicação de $-0,20 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ por 20 minutos. O pico X surge como pico de corrente anódica e o pico I como corrente catódica. No transiente de corrente observa-se o decaimento rápido da corrente catódica com o tempo até atingir uma corrente-limite após 2 min de experimento.

A fig. 25A mostra a imagem de elétrons secundários para amostra sobre a qual foi aplicado o potencial de $-0,20 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, em que se observa uma superfície porosa coberta com grãos bem distribuídos por toda a superfície. Os mapas elementares (fig. 25B) mostraram que a superfície é rica em enxofre, cerca de 66 % da composição atômica, e está distribuído por toda a superfície do mineral. Os elementos cobre, oxigênio, silício e ferro foram detectados (fig. 25C) com as maiores ocorrências de S e Cu, podendo ser na forma de sulfeto de cobre. Os elementos minoritários, silício, ferro, oxigênio foram detectados em pequenas quantidades. Os produtos formados devem ser provenientes de óxidos de silício e ferro.

Figura 25 - (A) imagem de elétrons secundários da superfície após a CV da figura 24A, (B) mapas dos elementos S, Cu, O, Si e Fe da superfície mostrada na fig. 25A; (C) espectro da análise de EDS sobre a superfície da amostra.

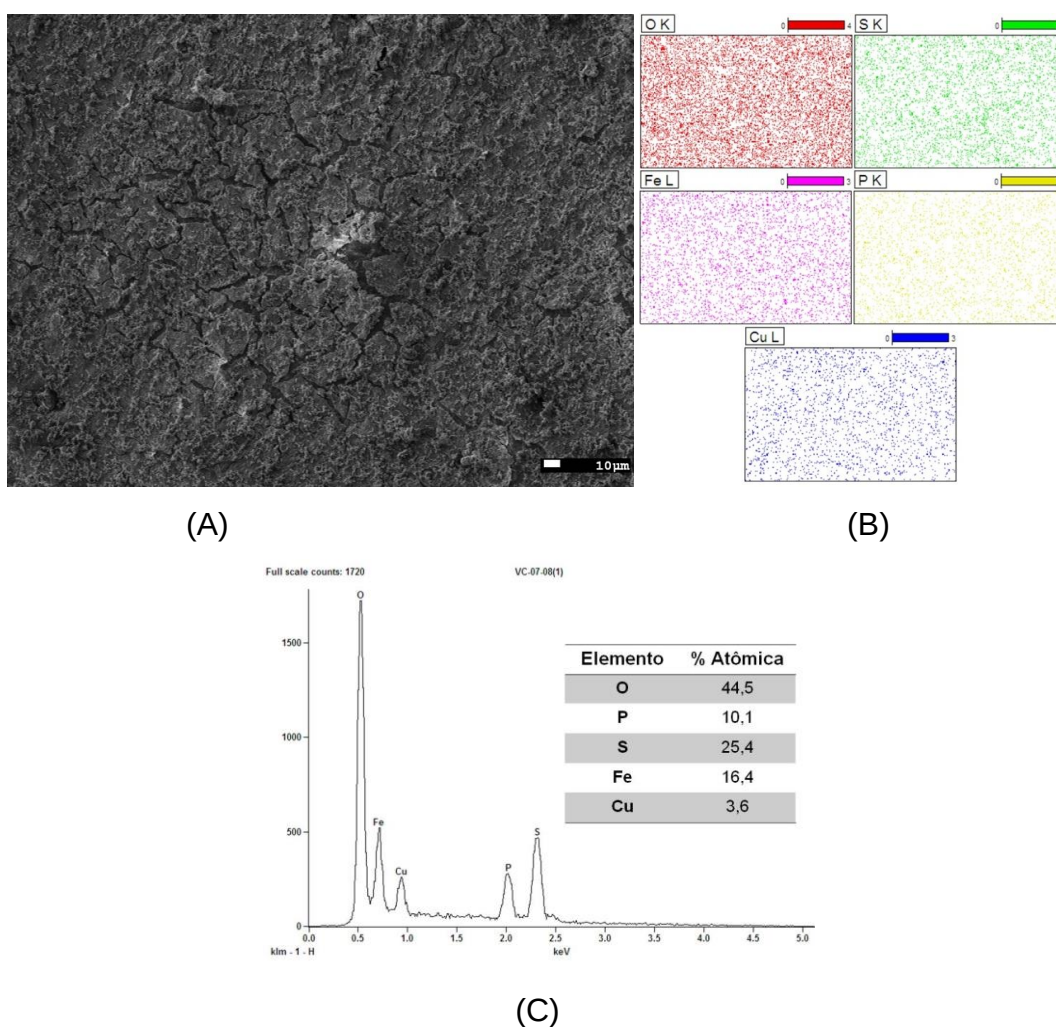


(C)

Fonte: Autor

A amostra da voltametria até 0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com pausa em 0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} por 20 min (figura 26A), mostra uma superfície rugosa, com inúmeras rachaduras em sua superfície. O aspecto da superfície parece ser diferente da amostra anterior. Os mapas elementares (fig. 26B) mostraram maior quantidade de oxigênio e os elementos, enxofre, ferro, cobre e fósforo. Pela microanálise (fig. 26C), a maior intensidade dos elementos foi para o oxigênio, ferro e enxofre. Isso sugere a formação de óxido de ferro e em menor quantidade, compostos portadores de fósforo e ferro.

Figura 26 - (A) imagem de elétrons secundários da superfície da calcopirita após a CV da figura 24B, (B) mapas dos elementos O, S, Fe, P, Cu presentes na superfície mostrada fig. 26A. (C) espectro de EDS da superfície da amostra.



Fonte: Autor

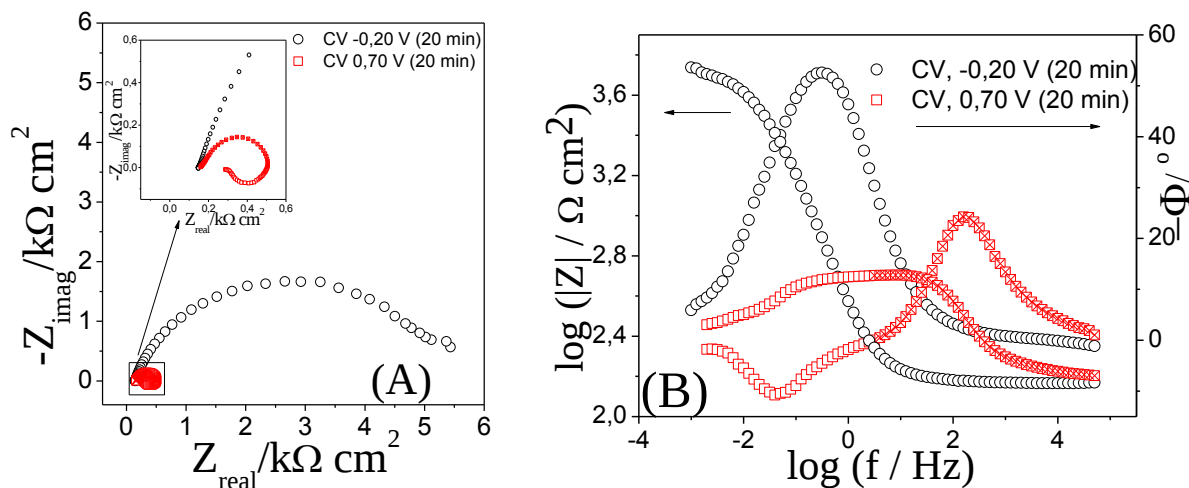
A comparação entre as amostras revela que as menores quantidades de cobre e enxofre encontradas no segundo experimento de voltametria cíclica, devem

ser provenientes da oxidação do mineral e na inversão de potencial ocorre a formação de compostos portadores de fósforo, ferro e oxigênio. A formação do sulfeto de cobre não inibe a formação dos compostos com ferro.

Para estas duas amostras também foram obtidos os diagramas de impedância eletroquímica após os ensaios de voltametria. O potencial aplicado no teste de EIS foi o potencial final para cada ensaio, ou seja, +0,70 ou -0,20 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, respectivamente. A fig. 27A mostra o diagrama no plano complexo para as duas amostras. A amostra CV em 0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentou vários pontos que não foram coincidentes com o tratamento matemático do KKT em baixa frequência, e com valores de Z_{imag} negativos. Assim, esses pontos foram mantidos e os pontos que foram coincidentes com o tratamento do KKT foram marcados com um X dentro do símbolo. O valor máximo para Z_{real} não foi superior a 500 $\Omega \text{ cm}^2$, indicando que para potenciais elevados a resistência do material diminuiu; mostra ainda que o material é pouco capacitivo para esse potencial e tem basicamente um caráter resistivo. Os valores positivos de $-Z_{imag}$ mostram um caráter indutivo da amostra CV 0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, indicando que pode estar ocorrendo a dissolução do material na superfície da calcopirita.

Para a amostra CV com pausa em -0,20 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, o diagrama de Nyquist mostra um arco capacitivo com o seu valor máximo próximo a 5 $k\Omega \text{ cm}^2$, indicando maior resistência do material nesse potencial. No potencial de -0,20 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} o principal processo é o de redução da calcopirita na presença de um filme fino a base de cobre e enxofre que pode ser covelita ou calcocita. No diagrama de Bode, fig. 27B, observa-se uma pequena constante de tempo em alta frequência, com um valor de máximo de ângulo de fase de -25° ; para a amostra com pausa no potencial de -0,20 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} foi observada uma constante de tempo que se desloca para frequências mais baixas em relação ao experimento em que foi fixado o potencial em +0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, e com um valor máximo de ângulo de fase de -55° .

Figura 27 - Diagramas de EIS para as amostras após CV com pausas de 20 min em 0,70 V ou -0,20 V/Ag|AgCl|KCl₃mol/L na solução salina: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$.



Fonte: Autor

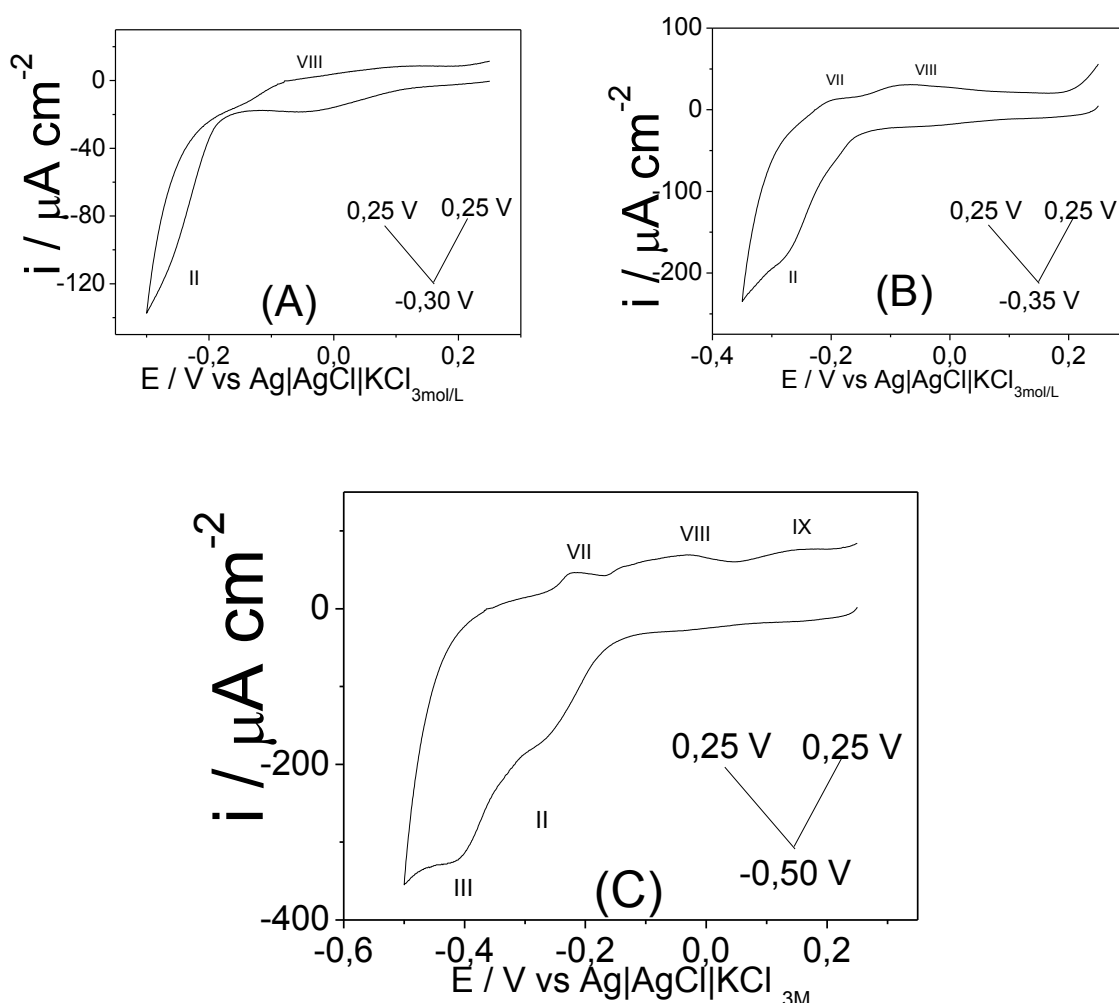
5.2.6 Voltametria cíclica com inversão do sentido da varredura de potencial próximo aos picos característicos

Para investigar a interdependência de picos de corrente catódica e anódica foram obtidos voltamogramas cíclicos (ciclo único) invertendo o sentido da varredura de potencial próximo aos picos característicos em ambos os sentidos de potenciais negativos e positivos. Todos os ensaios foram realizados a 10 mV s^{-1} em solução salina utilizada como eletrólito e os picos de corrente escolhidos foram II e IV na varredura no sentido de potenciais negativos.

Para a região do pico II foram realizados três voltamogramas (figura 28) com inversão do potencial em -0,30/-0,35/-0,50 V/Ag|AgCl|KCl₃mol/L. Em nenhum dos voltamogramas dessa figura foi observado o cruzamento entre varredura direta e inversa, característico de aumento de área, que pode ser associado ao processo de nucleação e crescimento ou dissolução ou corrosão localizada (FLETCHER et al., 1983). Isso quer dizer que o processo que ocorre no intervalo de potenciais entre 0,25 e -0,50 V/Ag|AgCl|KCl₃mol/L, região do pico II, não é nucleação na superfície da calcopirita. Na fig. 28A só houve o aparecimento do pico II com baixa intensidade e na varredura inversa foi observado apenas o pico de corrente anódica, indicado como pico VIII. Observa-se que o cruzamento das curvas direta e inversa região de -0,15 V/Ag|AgCl|KCl₃mol/L não está descartado, apenas não se observou na condição

do experimento. Com a inversão da varredura em potenciais mais negativos, os voltamogramas apresentaram um alargamento e um aumento dos picos de corrente anódica, além do aparecimento dos picos VII (fig. 28B) e IX (fig. 28C).

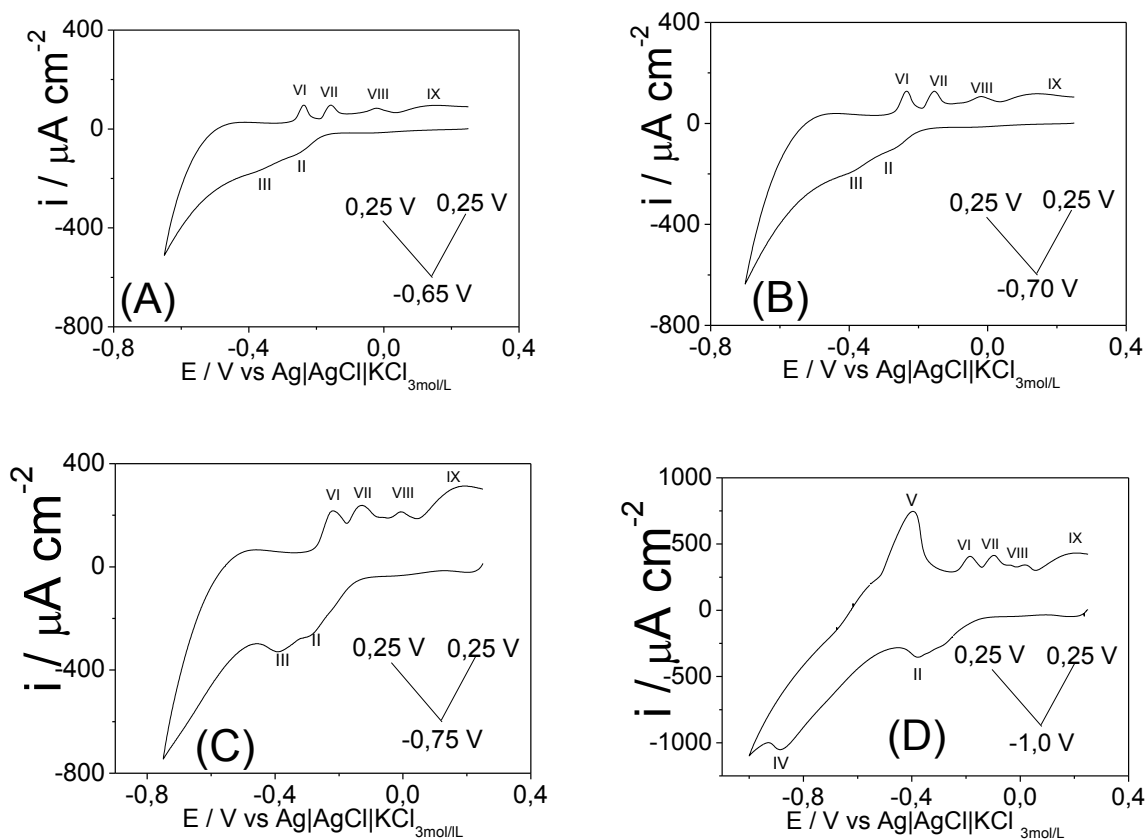
Figura 28 - CVs da calcopirita no intervalo de +0,25 a: (A) -0,30; (B) -0,35; e (C) -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

Outro conjunto de voltamogramas com varredura no sentido negativo de potenciais em relação ao E_{OCP} até próximo ao pico IV foi realizado entre 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} até os potenciais de -0,65/-0,70/-0,75/-1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, figura 29. Nos voltamogramas anteriores e neste intervalo de potenciais de inversão não houve nenhum cruzamento ou laço nas varreduras inversas. Quanto menor foi o potencial de inversão, maiores foram as correntes catódicas obtidas para os picos II, III e IV e também os picos anódicos V, VI, VII, VIII e IX.

Figura 29 - VC da calcopirita no intervalo de 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} até (A) -0,65; (B) -0,70; (C) -0,75; e (D) -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, iniciando na direção de potenciais negativos, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

Nos voltamogramas até -0,65 e -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, figs. 29A e 29B, o pico II apresentou baixa intensidade de corrente e um comportamento semelhante ao dos picos anódicos. Na figura 29C houve o aparecimento do pico III, que quase raramente é detectado em todos os voltamogramas anteriores e houve uma menor separação entre os picos VI e VII. Já para o voltamograma até -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 29D) o pico II mostrou uma maior intensidade em relação aos demais e ocorreu o aparecimento do pico V.

Voltamogramas cíclicos foram obtidos aumentando o potencial de inversão no sentido de potenciais positivos (+0,65; +0,70 e +0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) mantendo o potencial de inversão no sentido negativo em -0,1 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, respectivamente, figuras 30A, 30B e 30C. Já foi observado que os picos I e IX se correlacionam entre si e verifica-se nesta figura que quanto maior o potencial de inversão maior a separação dos picos I e IX. Com a possibilidade de esse par de

picos ser atribuído ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, adicionaram-se 10 mmol L^{-1} de íons Fe^{3+} como sulfato férrico (Figura 30D), tendo-se verificado a ausência do pico IX, enquanto que aumentou a corrente na região do pico I, porém não houve boa definição do pico. Isso pode ser consequência do deslocamento do pico I para potenciais mais negativos, que deve estar relacionado ao processo definido pela equação 14.

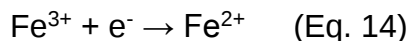
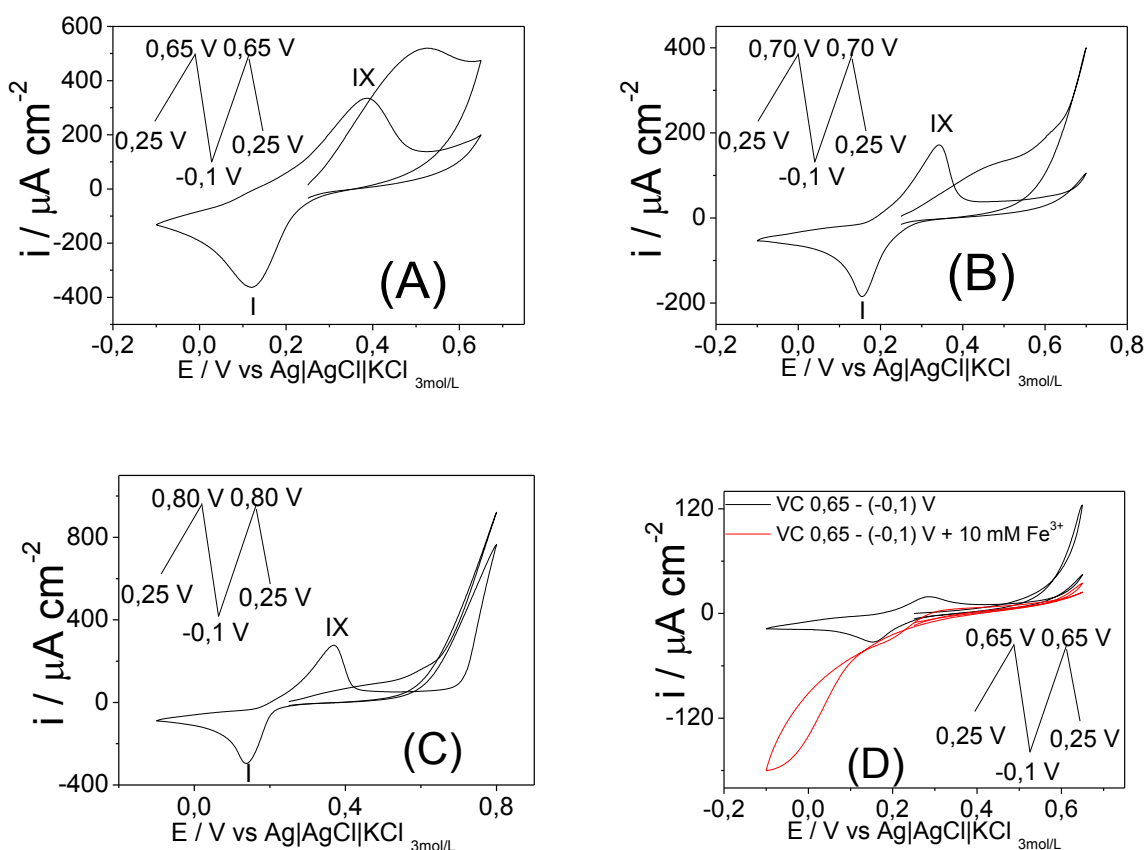


Figura 30 - CVs da calcopirita no intervalo de $0,25 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ a (A) $0,65$; (B) $0,70$; (C) $0,80 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ com inversão de potencial em $-0,10 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$; e (D) CV da figura 30A com adição de 10 mmol L^{-1} de íons Fe^{3+} , $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

Ainda com relação ao pico I foram realizados outros ensaios mostrados na figura 31, que tiveram início no E_{OCP} até o limite positivo em $+0,80 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ e invertendo o potencial na varredura inversa em diferentes valores de $\text{V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$: $0,04$; $0,05$; $0,06$; $0,08$ e $0,10 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. Ao inverter o potencial em $+0,8 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$

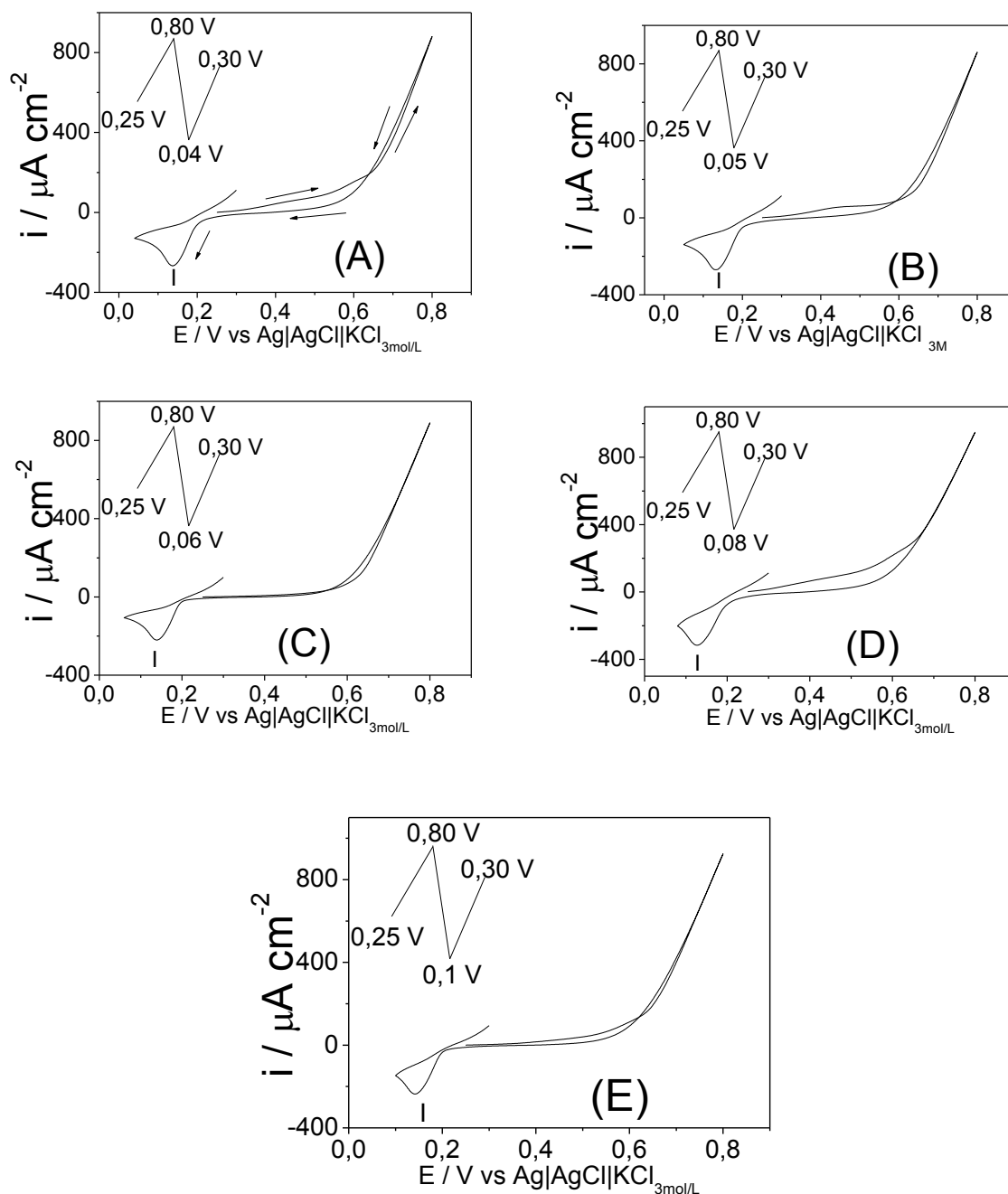
observa-se que a corrente (para dado potencial) após a inversão é sempre ligeiramente superior aquela da varredura direta, sugerindo a formação de um filme por nucleação e crescimento, neste caso um filme rico em enxofre, devido ao potencial superior a +0,75 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

Quando os potenciais de inversão da varredura catódica foram superiores a 0,06 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} há uma aproximação das curvas direta e inversa, exceto o ensaio da figura 31D (figuras 31C e 31E). Nas figuras 31A e 31B se observa maior definição do pico I e maior distância entre as curvas direta e inversa do voltamograma, sugerindo que o pico de redução é influenciado pelo processo de eletrodo no potencial de +0,8 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

A figura 32 mostra um conjunto de voltamogramas obtidos segundo o programa de potenciais do inserto, em que as inversões de potenciais foram realizadas na região do pico IX (0,20; 0,25 e 0,30 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, para verificar se esse pico se formava por nucleação e crescimento. Curvas em vermelho se referem à volta da varredura de potencial. Estes ensaios confirmam que não ocorre o processo de nucleação e crescimento na superfície da calcopirita na região dos picos I e IX, (não se observa cruzamento das curvas diretas e inversas).

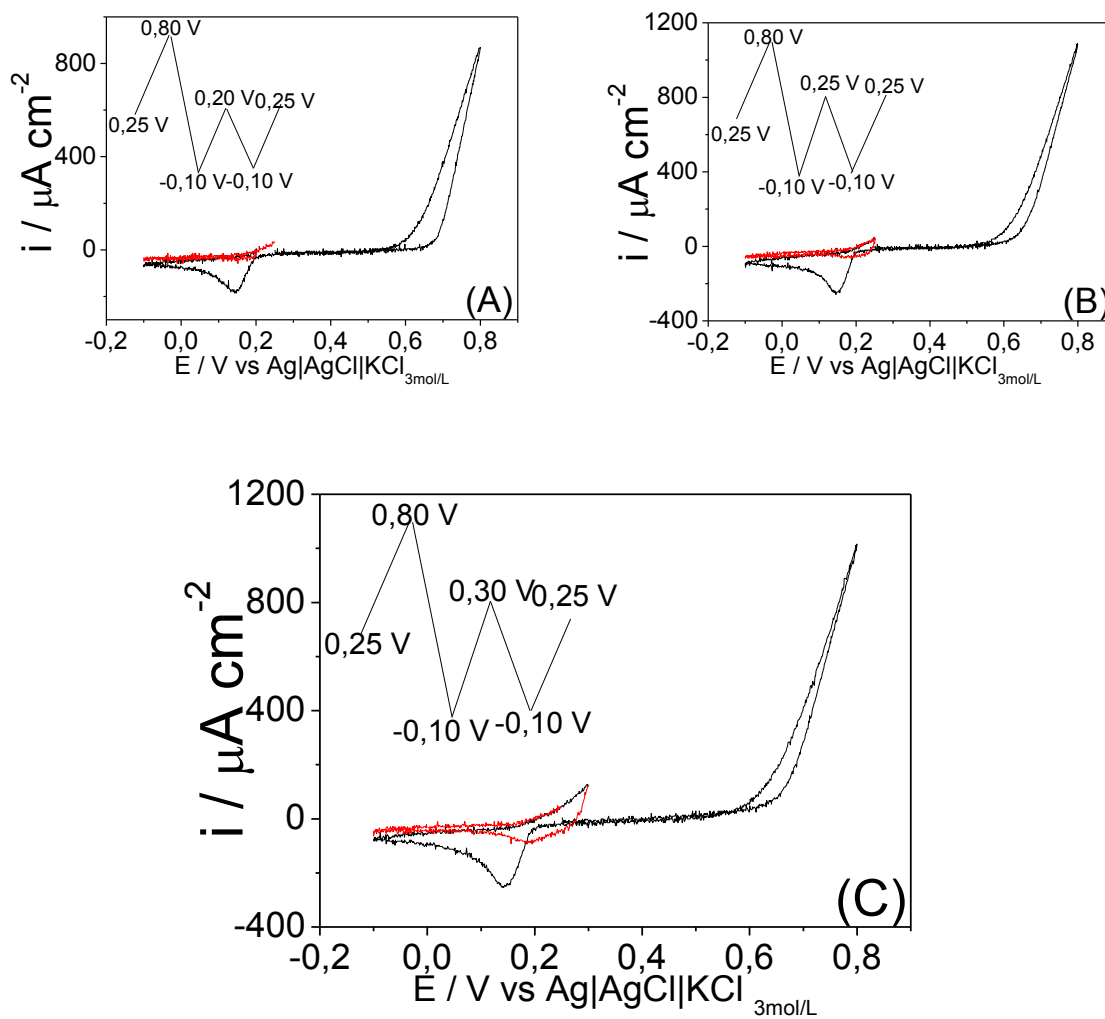
Esse procedimento foi repetido para o 2º ciclo da varredura na região dos picos I e IX (figura 33), cujos voltamogramas cíclicos indicam que não há processo de nucleação e crescimento de filmes.

Figura 31 - CVs da calcopirita no intervalo de 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com inversão de potencial em: (A) 0,04; (B) 0,05; (C) 0,06; (D) 0,08 e (E) 0,10 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, iniciando na direção de potencial positivos, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



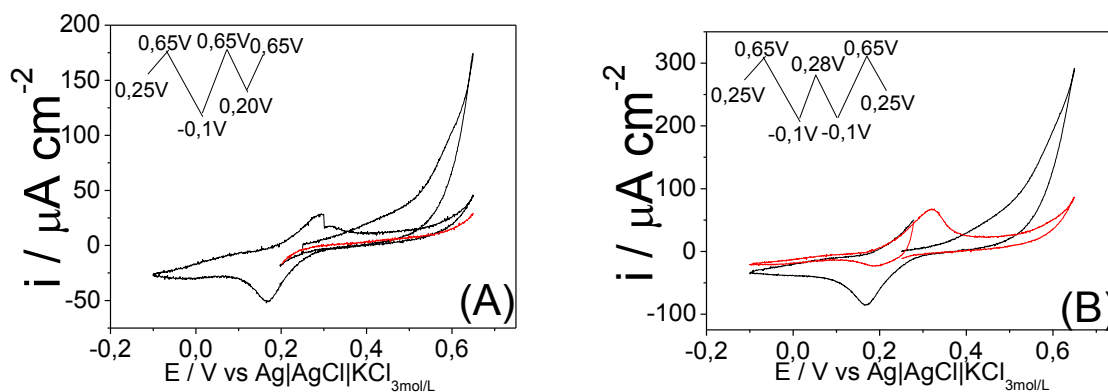
Fonte: Autor

Figura 32 - CVs da calcopirita no intervalo de 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com inversão de potencial em -0,1 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e ocorrendo a reversão da varredura de potencial em: (A) 0,20; (B) 0,25; (C) 0,30 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

Figura 33 - CVs da calcopirita no intervalo de 0,25 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com inversão de potencial em -0,1 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e com a reversão da varredura em diversos valores de potencial V/ Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}: (A) 0,20; (B) 0,28. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



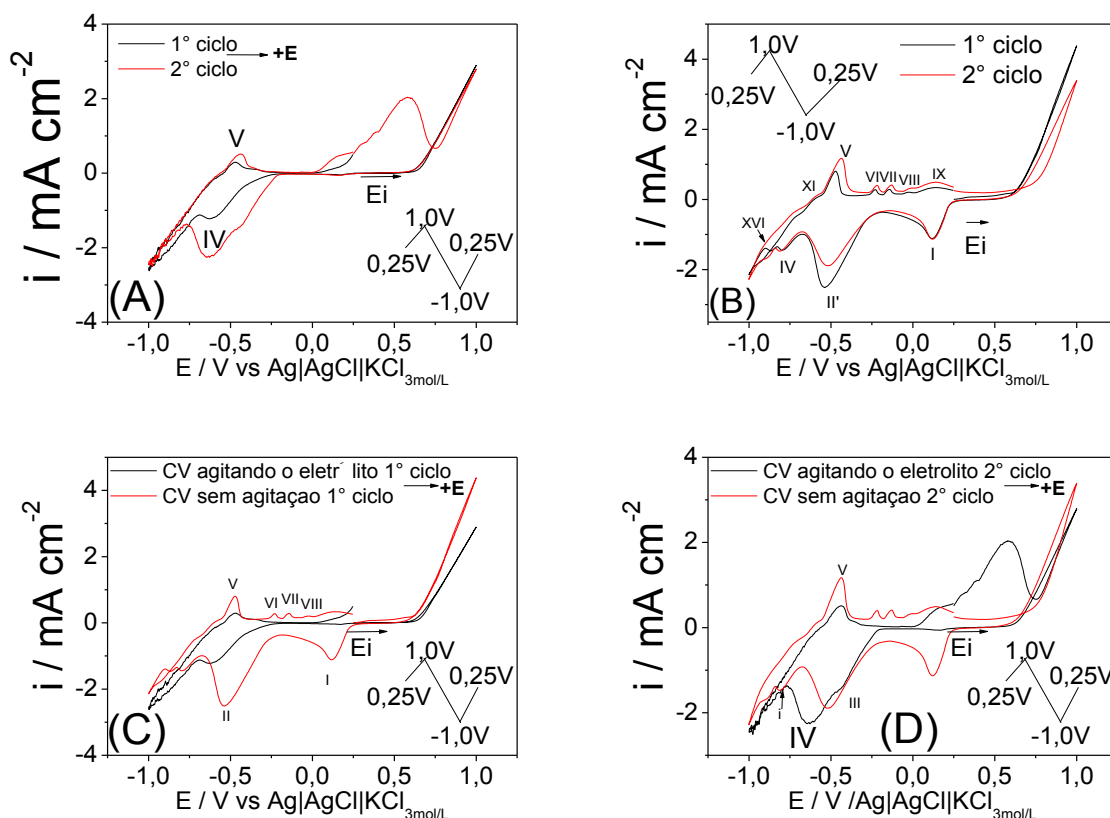
Fonte: Autor

5.2.7 Voltametria cíclica com agitação da solução

Foram conduzidos experimentos de voltametria cíclica realizados com agitação da solução, em 5 mV s^{-1} e borbulhando argônio na solução durante a execução do ensaio eletroquímico. Foram registrados dois ciclos consecutivos na intenção de observar quais os picos que iriam ser modificados ou não detectados (fig. 34)

Na figura 34A não foi observado o pico I no 1º ciclo, característico dos demais voltamogramas cíclicos, o que indica que a espécie responsável por esse pico é solúvel e foi transportada para o interior da solução à medida que foi formada ou a espécie que lhe daria origem foi removida da superfície do eletrodo com a agitação. O pico IV foi o único pico catódico observado no sistema agitado e em potencial bem mais negativo o aumento de corrente sugere desprendimento de hidrogênio. Após a inversão da varredura em -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, foi observado o pico V que está associado ao pico IV, já observado nos voltamogramas anteriores, portanto, tudo indica que esses picos são consequência de reações ocorrendo no estado sólido. No 2º ciclo foi observado a formação de um pico complexo (pelo menos 3 picos sobrepostos) e de grande densidade de corrente. Na varredura inversa não se observa o pico I, mas é observado um pico de corrente catódica mais complexo em potenciais mais negativos.

Figura 34 - CVs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo no intervalo de +1,0 a -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e na presença de argônio: (A) com agitação da solução; (B) sem agitação da solução; (C) comparação dos CVs com e sem agitação no 1º ciclo de varredura; (D) comparação dos CVs com e sem agitação no 2º ciclo de varredura.



Fonte: Autor

A figura 34B mostra o voltamograma cíclico na ausência de agitação e já foi discutido na figura 17A. A figura 34C compara o 1º ciclo obtido com e sem agitação do eletrólito. Os picos I, VI, VII e VIII não foram detectados nas condições do ensaio sob agitação do eletrólito, sugerindo que podem ser devidos a espécies solúveis ou que os precursores foram removidos do eletrodo. O 2º ciclo com agitação (fig. 34D) mostra dois picos de corrente catódica (picos III e IV), sendo que o pico III ficou mais bem definido, e os picos de corrente anódica V, e o pico complexo na região dos picos IX e X. Sem agitação observam-se os picos I, III, IV de corrente catódica e os picos V, VI, VII, VIII, IX de corrente anódica.

Após o ensaio eletroquímico foi observado que a solução ficou com uma coloração amarela com tom palha, então foi feita análise por absorção atômica, e se

obteve uma concentração de ferro e cobre de $0,14 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,0035 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. Também foi determinada a concentração de Fe^{2+} na solução igual a $0,043 \text{ mmol L}^{-1}$ e por diferença com o ferro total a concentração de Fe^{3+} na solução foi de $0,097 \text{ mmol L}^{-1}$. Com as evidências da concentração de ferro no eletrólito e o não aparecimento do pico I em nenhum dos ciclos na voltametria cíclica, este pico foi atribuído à redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , equação 14.



5.3 Voltametria Linear (LSV – linear sweep voltammetry)

Neste tópico dos resultados e discussão serão apresentados os ensaios de voltametria linear de baixa velocidade de varredura, ensaios de impedância eletroquímica e a caracterização morfológica após os testes de voltametria.

5.3.1 Voltametria linear para potenciais superiores ao E_{OCP} a $v = 0,01 \text{ mV s}^{-1}$

Foram realizados alguns voltamogramas lineares até potenciais onde foram observados picos de corrente com intensidade significativa. Estes voltamogramas lineares foram obtidos a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ na solução salina A do meio T&K, tanto para potenciais maiores como menores em relação E_{OCP} . Após os ensaios eletroquímicos de voltametria linear, medidas de EIS foram realizadas para observar se as diferentes varreduras modificavam a superfície do eletrodo e sua resposta eletroquímica. As superfícies foram caracterizadas por SEM e DRX e as quantidades de íons Fe e Cu na solução foram determinadas por AAS, bem como o material particulado e resíduo sólido.

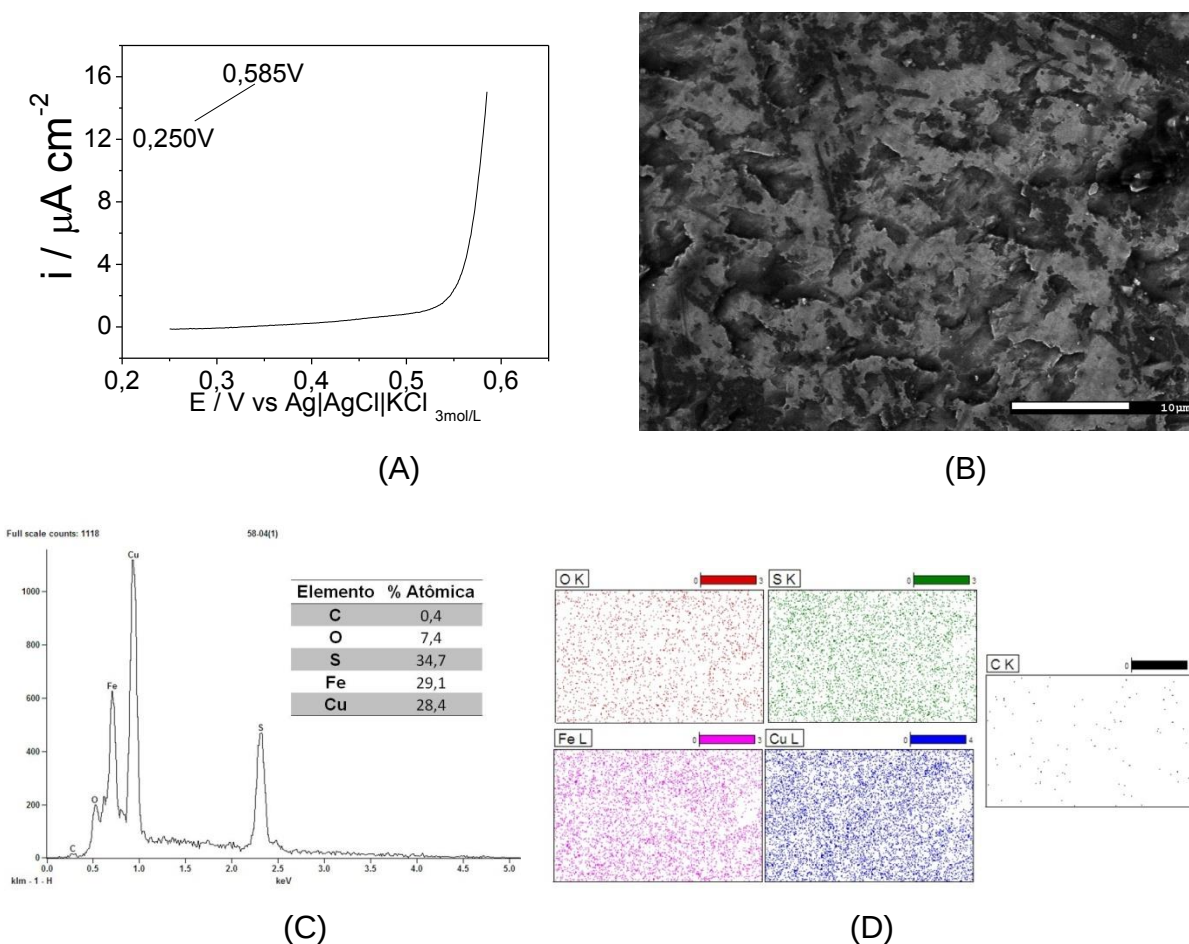
Em relação à oxidação do mineral foram realizados quatro ensaios de varredura lenta até os potenciais de +0,585; +0,65, +0,85 e +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Estes potenciais foram escolhidos porque o primeiro corresponde a um valor antes do pico X, o segundo foi após o pico X, o terceiro para potencial bem superior ao pico X e o quarto potencial foi para ver o comportamento da oxidação do mineral até +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

Para a LSV da amostra até $0,585 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ (fig. 35) observou-se que a corrente se manteve constante até $0,55 \text{ V}$ e após este potencial, houve aumento significativo da corrente, não houve formação de um pico com valor de corrente máxima, mas o início da formação do pico X, como visto na fig. 8A, com

corrente inferior a $20 \mu\text{A cm}^{-2}$. Nas imagens de SEM para essa amostra (fig. 35B) observou-se a semelhança com a superfície da calcopirita antes de qualquer ensaio eletroquímico, indicando que até este potencial, não houve alterações significantes na amostra. Isso também mostra que estamos na região de comportamento de semicondutor da calcopirita. Os mapas de distribuição dos elementos (fig. 35D) mostram grande quantidade de Fe, Cu e S, indicando ser a superfície rica em calcopirita; além destes elementos detectou-se uma quantidade relativamente pequena de oxigênio, proveniente da oxidação do mineral, isto demonstra que, a partir de $+0,55 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ ocorre o início da oxidação da calcopirita no eletrólito utilizado neste trabalho. Para esta amostra foram realizadas as análises da solução tendo sido encontrado $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (0,16 mg) de íons ferro e $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (0,06 mg) de íons cobre, atribuídas à dissolução de óxidos e da superfície do mineral.

Segundo Crundwell (2015), a região de potencial entre 0,3 V e 0,6 V/SCE para a calcopirita corresponde a uma região bloqueada pela falta de sobreposição dos níveis de energia do semicondutor (*band gap*) que podem fornecer os elétrons da banda de valência para a oxidação do mineral, portanto, neste intervalo de potencial não há a formação de produtos sobre a superfície, muito menos a superfície encontra-se passivada como mencionado por vários autores. Mas esse comportamento é característico de semicondutores do tipo n em potencial positivo em relação ao E_{OCP} (CRUNDWELL, 2015).

Figura 35 - (A) LSV da calcopirita de 0,25 a 0,585 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,01 mV s⁻¹, (B) imagem de elétrons secundários da superfície após a LSV, (C) espectro da análise de EDS sobre a superfície da amostra e (D) mapas dos elementos O, S, Fe, Cu e C da superfície mostrada fig. 35B.



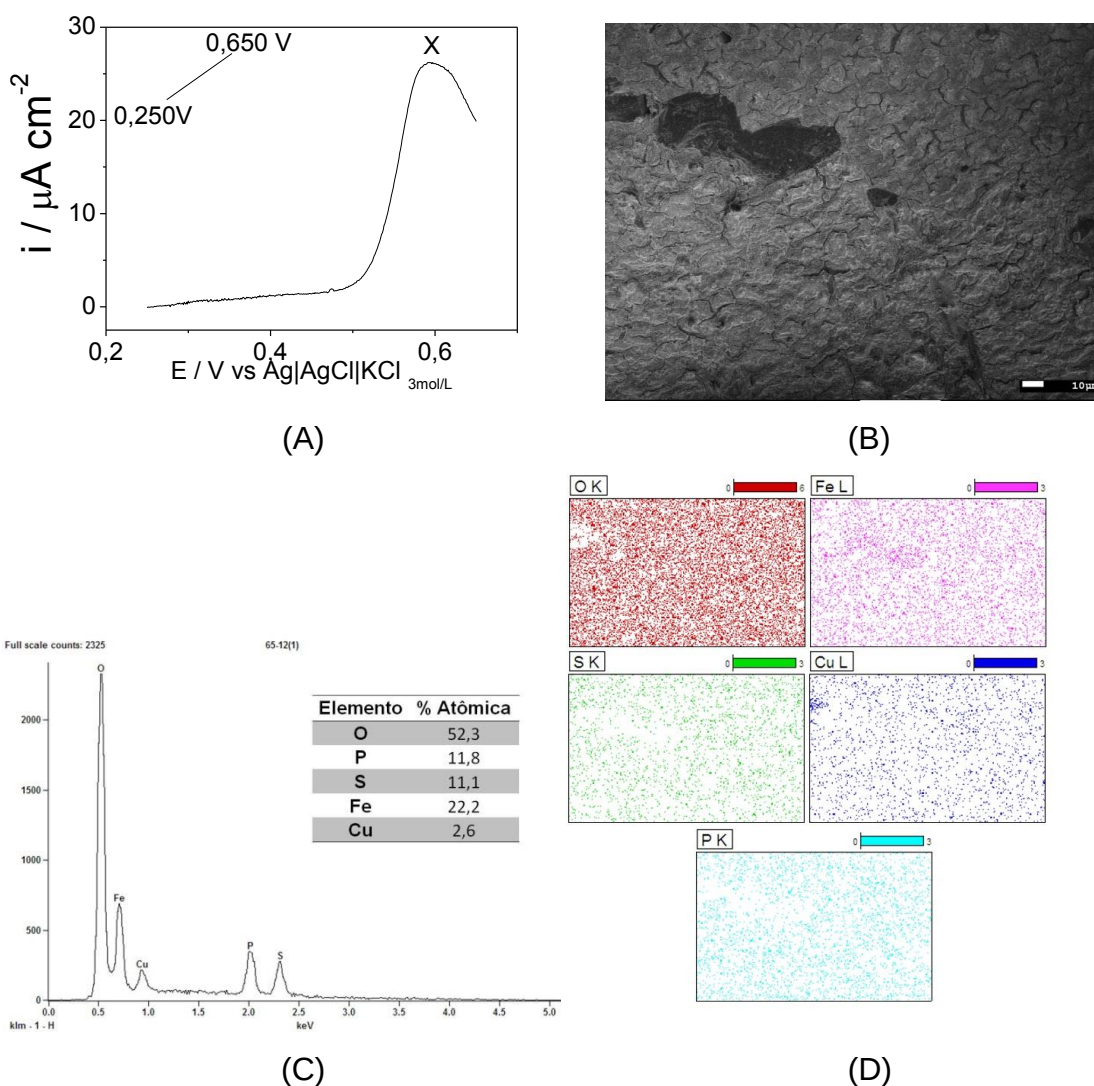
Fonte: Autor

Na LSV de +0,25 a +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 36A) houve a formação de um pico bem definido, denominado pico X no voltamograma da fig. 5A; o máximo de corrente foi de 27 $\mu\text{A cm}^{-2}$ no potencial de +0,595 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Isso mostra que nessa região tem um pico característico da oxidação da superfície da calcopirita, com baixa densidade de corrente, se comparado com os demais picos presentes nas voltametrias cíclicas a 20 mV s⁻¹.

Na imagem de elétrons secundários (fig. 36B) observou-se a formação de um filme menos poroso sobre a superfície do eletrodo, apresentando apenas pequenas trincas, uma pequena fase mais escura, enriquecida em ferro. O EDS mostrou grande quantidade de O, Fe, além de S e P em quantidade significativa, e cobre em pequena quantidade. O oxigênio está espalhado sobre toda a superfície, exceto

numa região enriquecida em cobre. Na região em que há acúmulo de ferro não fica claro se há acúmulo de enxofre, pois poderia ser uma fase de pirita (FeS_2). Isso mostra que há formação de um produto sobre a superfície da calcopirita entre +0,585 e +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Esse produto é rico em oxigênio e ferro, e contém S. Uma hipótese é que o pico observado em +0,595 V seja de formação de óxido-hidróxido de Fe(III) e intermediários contendo enxofre e fósforo.

Figura 36 - (A) LSV da calcopirita de +0,25 a +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,01 mV s⁻¹; (B) imagem de elétrons secundários da superfície após a LSV; (C) espectro de EDS da superfície da amostra; (D) mapas da região da figura 36B dos elementos O, S, Fe, Cu e P.



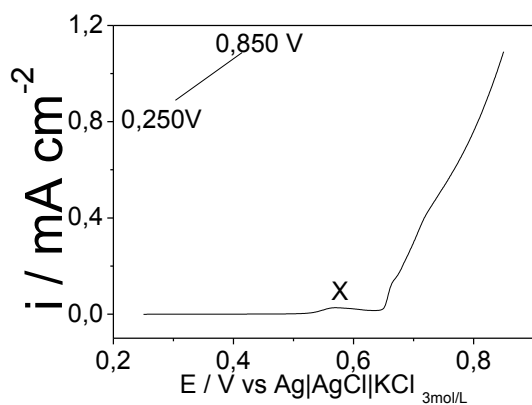
Fonte: Autor

Para a LSV até 0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 37A) foi observado o pico X, como nos ensaios anteriores, seguido de grande aumento da corrente anódica

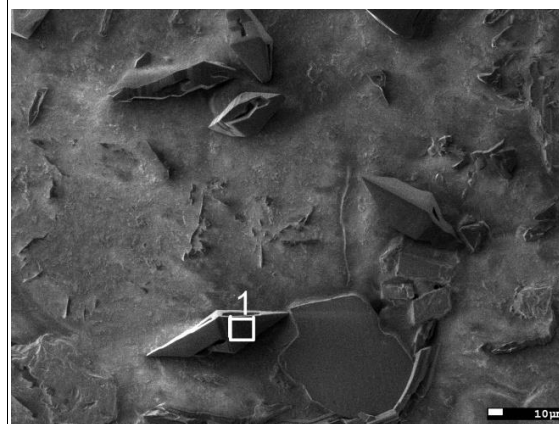
alcançando $\sim 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$, mostrando que para $E > +0,70 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ a corrente anódica aumenta consideravelmente, como observado nos voltamogramas cíclicos anteriores. Na imagem SEM de elétrons secundários da superfície da calcopirita após os ensaios eletroquímicos (fig. 37B) observa-se uma camada mais compacta do que a observada em potenciais menos positivos juntamente com alguns cristais com formato pontiagudo sobre a superfície do mineral. A microanálise (EDS) mostra maior quantidade de enxofre e uma redução na concentração de oxigênio em relação ao ensaio anterior, mas também foram detectados os elementos ferro, cobre, silício e fósforo, este último, em quantidade muito menor do que na varredura anterior. O espectro de EDS (fig. 37C) mostra que 65 % da superfície mineral é composta por enxofre e um pouco mais de 20 % por oxigênio. Portanto, pode-se afirmar que há formação de enxofre elementar nesta faixa de potencial. Foi realizado também análise de EDS (quadrado 1) sobre o cristal da fig. 37B, concluindo-se que estes cristais são mais ricos em enxofre do que a superfície da amostra. O espectro da análise no quadrado 1 (fig. 37E) mostra que o cristal formado basicamente de enxofre, com pequenas quantidades de oxigênio e cobre. Comprovando outra vez a formação de enxofre elementar na superfície da calcopirita em potencial ao redor de $0,85 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$.

Se for analisar a concentração de oxigênio detectada na superfície da calcopirita nos três ensaios de voltametria linear verifica-se que: (a) até $0,585 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ havia pequena quantidade desse elemento na superfície do eletrodo e deve ter aparecido próximo a esse potencial no qual se observou aumento da corrente anódica; (b) até $+0,65 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ houve aumento na concentração de oxigênio, o que indica que nessa região de potencial há a oxidação da calcopirita com formação de óxidos-hidróxidos, principalmente de ferro; (c) até $0,85 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ diminuiu a concentração de oxigênio na superfície mineral e aumentou a quantidade de enxofre na superfície da calcopirita, indicando a formação de uma camada rica em S na superfície do eletrodo (fig. 37E). Esses mapas de distribuição de elementos também mostram que mesmas regiões mostram depleção de O, Cu e Fe, porém estão cobertas de S, enquanto P praticamente desapareceu sinalizando que o mapa é o do ruído de fundo do sistema, enquanto Si está espalhado por toda a superfície em pequena quantidade.

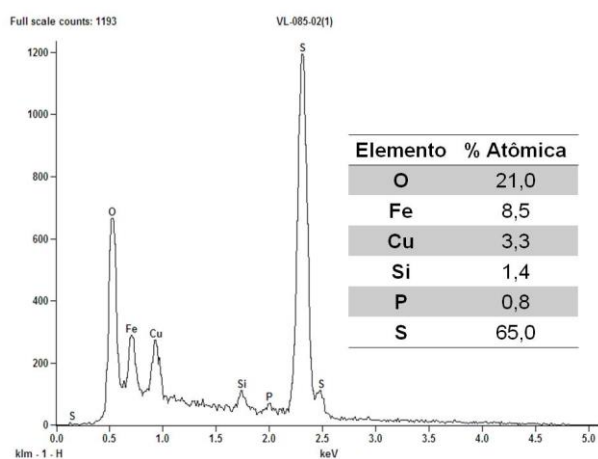
Figura 37 - (A) LSV da calcopirita de +0,25 a 0,85 V/Ag|AgCl|KCl₃mol/L a 0,01 mV s⁻¹; (B) imagem de elétrons secundários da superfície após a LSV; (C) espectro de EDS da superfície da amostra; (D) mapas da região da figura 37B dos elementos O, S, Fe, Cu, Si e P; (E) espectro de EDS do ponto 1 da figura 37B.



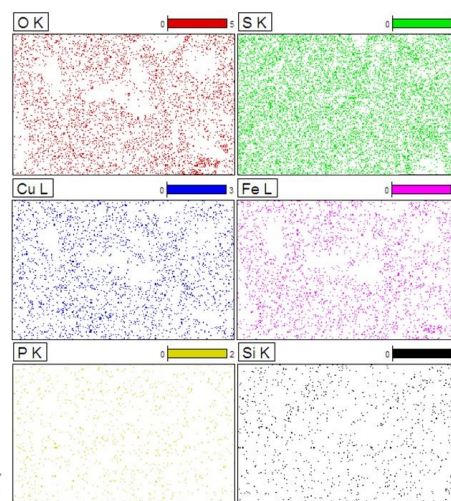
(A)



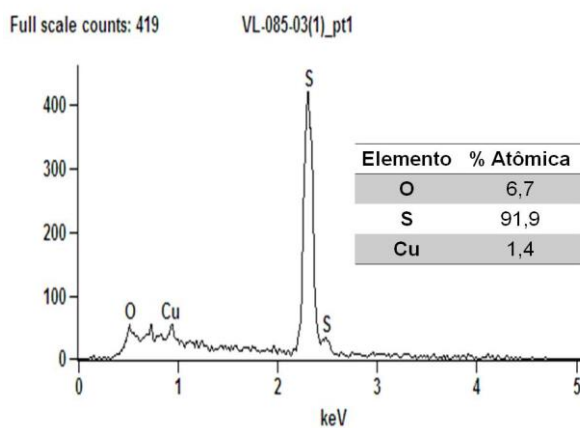
(B)



(C)



(D)



(E)

Fonte: Autor

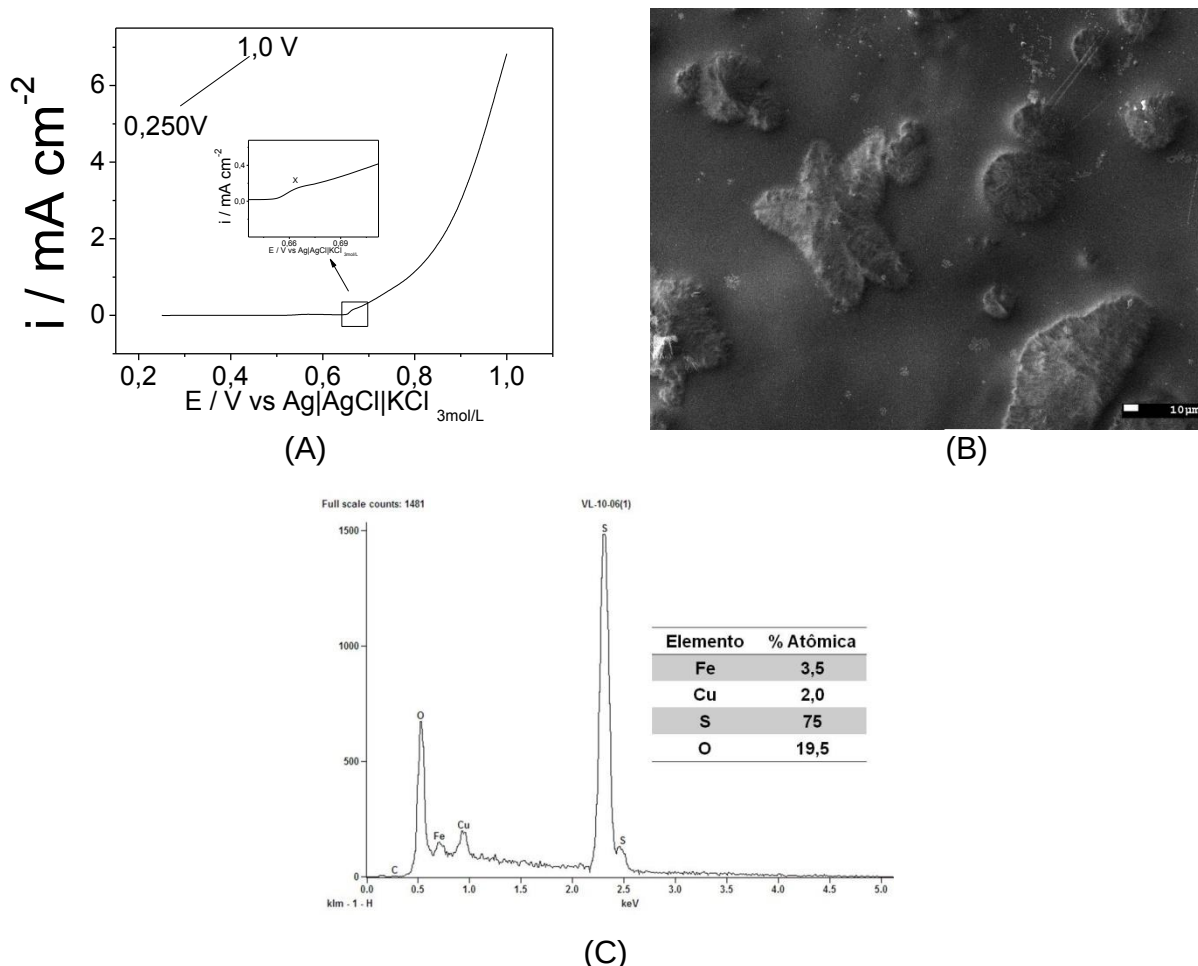
Na LSV de +0,25 a +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 38A) observa-se maior corrente anódica (7 mA cm⁻²) do que nos experimentos anteriores, indicando claramente, que não há passivação da superfície pela camada de S que se formou. Nesta figura o pico X não fica evidente devido ao grande aumento da corrente anódica, mas observa-se bem quando se faz um zoom da região desse pico (*in set* fig. 38A). Neste ensaio foi observada uma pequena quantidade de material particulado na solução, que foi filtrada e o sobrenadante analisado por AAS.

A imagem de MEV desta amostra, fig. 38B, mostrou uma superfície compacta e pouco porosa. A análise de EDS mostrou maior quantidade de oxigênio e principalmente enxofre, e em menor quantidade ferro e cobre. Isso indica que esse produto formado sobre a superfície da calcopirita é rico em enxofre elementar e com pequenas quantidades que podem ser sulfato de ferro e cobre.

A quantidade de cobre em solução foi menor do que a de ferro e o teor de cobre na superfície também foi mínimo, o que sugere que a camada de S formada sobre a superfície não permite se detectar o cobre. Isso indica que em cargas anódicas elevadas ocorre a oxidação de sulfeto a S⁰, de modo que a ligação Cu-S, mais difícil de romper (CRUNDWELL, 1988) do que a Fe-S, possibilita a formação de polissulfetos deficientes em cobre mas, principalmente, em ferro, e que no potencial elevado esse sulfeto é oxidado a S elementar. Enxofre elementar foi detectado por vários autores (KLAUBER, 2008; BEVILAQUA et al., 2013).

As análises das soluções obtidas da oxidação da calcopirita ($E > E_{OCP}$) mostraram que as concentrações de ferro e cobre aumentam conforme aumenta o potencial final da curva LSV (ver tabela 11 e sua discussão).

Figura 38 - (A) LSV da calcopirita entre 0,25 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,01 mV s⁻¹ (B) Imagem de elétrons secundários da superfície após a LSV; (C) espectro de EDS da superfície mostrada na fig. 38B.



Fonte: Autor

5.3.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica após as LSV para potenciais superiores ao E_{OCP} .

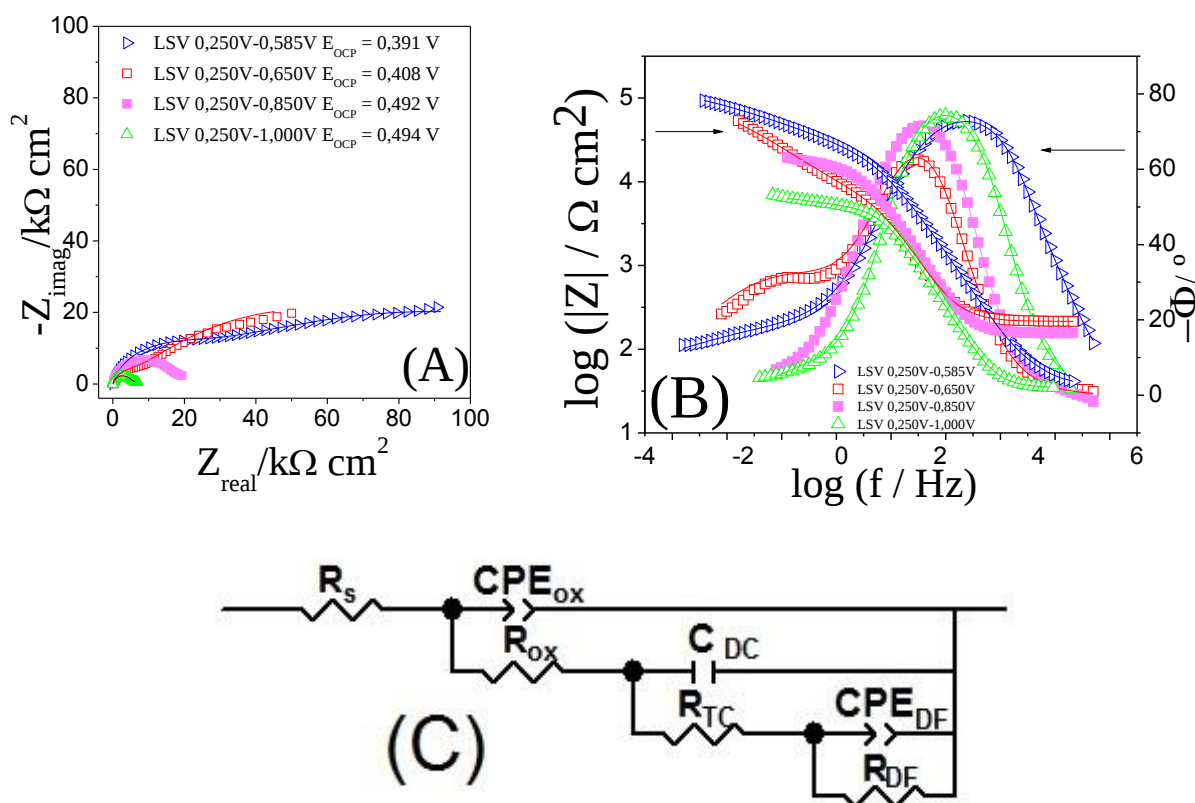
Após todos os ensaios de LSV foram realizadas medidas de EIS no intervalo de frequência de 50 kHz a 1 mHz aplicando o potencial em circuito aberto que foi alcançado após o término da LSV. Verifica-se que o valor do potencial em circuito aberto é diferente daquele medido antes e ao término da LSV, refletindo a resposta da nova superfície em contato com o eletrólito. A fig. 39 mostra os espectros de impedância das amostras LSV até (V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}): 0,585 (azul); 0,65 (vermelha); 0,85 (rosa); 1,0 (verde). O diagrama de Nyquist (fig. 39A) indica que a amostra da LSV até +0,585 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentou os maiores valores de Z_{real} , com o último ponto próximo a 100 kΩ cm². Segue-se a amostra da LSV até

+0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com o último ponto em 50 kΩ cm². Para a amostra de LSV até +0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, o último ponto foi próximo a 20 kΩ cm², para a amostra com LSV até +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} foi observado o menor arco capacitivo entre todas as amostras, 8 kΩ cm².

Todas as amostras apresentaram os arcos capacitivos achatados e em baixa frequência vários pontos formados em linha reta, a maioria destes pontos foi tirado quando foi realizado o tratamento de KKT nos espectros de EIS. Os diagramas de EIS mostraram que quanto maior o potencial da LSV, menores foram os valores de Z_{real} , indicando que quanto maior a oxidação do material da superfície menor ficou a resistência do material ao processo eletroquímico.

O diagrama de Bode ângulo de fase para as diferentes amostras (fig. 39B) mostrou uma constante de tempo bem definida para a VL de 0,585 V e 1,0 V, enquanto a amostra até 0,65 V apresentou uma constante bem definida e mais um ombro largo. Para amostra de 0,585 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} o valor mínimo de ângulo de fase $\sim -75^\circ$ na frequência de 316 Hz, para a amostra 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} foi -63° na frequência de 30 Hz, indicando que houve o deslocamento da constante de tempo em uma década de frequência entre esses dois potenciais. O ombro largo no diagrama de impedância obtido em +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentou um ângulo de fase em -30° e 1 Hz, podendo ser atribuído a um processo de difusão no estado sólido ou num filme. A amostra que foi até 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentou uma constante de tempo na mesma frequência da amostra polarizada em +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, mas com um ângulo de fase $\sim -70^\circ$. Essas mudanças reforçam os resultados de voltametria cíclica e linear indicando alteração da superfície do eletrodo.

Figura 39 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e ajuste do EEC (linha sólida) para as amostras de potenciais 0,585, 0,65, 0,85 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, obtidos após LSV a 0,01 mV s⁻¹ em solução A do meio T&K: (A) diagramas no plano complexo; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$; (C) Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os diagramas de EIS de todas as amostras.



Fonte: Autor

O ajuste dos diagramas de impedância foi realizado para todas as amostras utilizando um circuito elétrico equivalente com dois subconjuntos $[CPE//R]$ e um subconjunto intermediário $[C//R]$ em paralelo (fig. 39C). O primeiro subconjunto $[CPE_{ox}//R_{ox}]$ está associado às propriedades de óxidos ou sulfetos crescidos sobre a superfície da calcopirita: a capacitância destes óxidos e resistência da solução nos poros e no próprio filme. Isso é sugerido pelas imagens de SEM para todas as amostras de VL. O segundo subconjunto $[C_{DC}//R_{TC}]$ foi atribuído aos processos interfaciais: carregamento da dupla camada elétrica e resistência de transferência de carga. Já o terceiro subconjunto $[CPE_{DF}//R_{DF}]$ foi atribuído aos processos difusionais na solução, ou difusão na camada formada sobre a superfície da calcopirita.

O componente R_s é atribuído à resistência do eletrólito. O elemento de fase constante (CPE) substitui um capacitor, C , e é frequentemente usado para representar a capacitância de superfícies não homogêneas ou mesmo distribuição heterogênea de capacitâncias através de um filme. O CPE é composto por 2 subcomponentes, CPE-T e n . O valor de n pode variar de -1 a 0 e +1,0, quando n é igual a -1 temos um indutor ideal; 1 um capacitor ideal, correspondendo a um processo ocorrendo em uma superfície homogênea. Quando n é próximo a 0,5 em altas frequências tem-se um desvio no comportamento ideal do capacitor devido à porosidade na superfície da amostra, ou então, a um processo difusivo em solução geralmente ocorrendo em baixa frequência (DE LEVIE, 1967; DE LEVIE, 1990; MacDONALD, 1991). Quando $0,5 < n < 1$, o desvio do comportamento ideal está associado a uma distribuição heterogênea de corrente na superfície do eletrodo (DE LEVIE, 1965; CAI; PARK, 1996; JAYARAJ et al., 2004), ou a uma distribuição não homogênea das propriedades elétricas dentro da película de óxido ou do revestimento (JORCIN et al., 2006).

Na análise quantitativa dos dados experimentais das amostras submetidas a LSV, os valores dos ajustes para cada componente estão apresentados na tabela 4. A resistência da solução, R_s , variou bastante entre as amostras de LSV +0,585 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e as demais (+0,65 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}), sendo bem menor para a primeira, sugerindo que a resistência do filme formado sobre a amostra pode estar se somando àquela da solução e assim explicando o fato dos ensaios de EIS nas amostras com os potenciais de +0,65 e 0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentarem resistências bem maiores nestes casos. Mais informação sobre a natureza dos filmes formados foi dada na discussão dos resultados de SEM.

O primeiro subcomponente do EEC foi atribuído aos óxidos pelos valores que deram de CPE_{ox}-T e R_{ox} que são característicos de camadas finas e que apresentam baixas resistências, a maior resistência de R_{ox} foi para amostra de 0,65 V com aproximadamente $800 \Omega \text{ cm}^2$ e valores de n entre 0,80 e 0,90. O segundo subcircuito está associado à transferência de carga pelo fato de apresentar capacitâncias previstas para a dupla camada elétrica e elevadas resistências. A amostra de 0,585 V apresentou $25 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ de resistência, valor característico do mineral devido ao seu comportamento semicondutor; para a amostra de LSV 1,0 V os filmes ricos em oxigênio e enxofre também dificultam a transferência de carga do

material. O último subcircuito, atribuído ao processo de difusão se deve ao fato de n_{DF} ser 0,5 em baixas frequências e pode ser também inferido dos espectros de $\log |Z|$ em baixa frequência, em que se observa um comportamento linear crescente, típico de processo de difusão. A coerência entre os parâmetros do circuito equivalente e a natureza físico-química dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo, os pequenos erros percentuais associados a cada parâmetro e o valor de χ^2 da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} indicam que este circuito pode ser usado para representar a interfase eletrodo solução.

Tabela 4 - Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com ECC para as amostras de LSV, os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Componente	Amostras			
	LSV 0,585	LSV 0,65	LSV 0,85	LSV 1,0
R_s	36 (1,6)	215 (0,6)	156 (0,2)	35 (0,3)
$CPE_{ox-T} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{ox}-1)}$	2,5 (1,6)	5,5 (7,2)	4,1 (2,4)	6,1 (0,90)
n_{ox}	0,82 (0,5)	0,91 (1,0)	0,94 (0,3)	0,93 (0,1)
$R_{ox} / k\Omega cm^2$	0,2 (18)	0,8 (34)	1,3 (35)	4,8 (1,1)
$C_{DC} / \mu F cm^{-2}$	0,1 (11)	0,6 (20)	0,2 (17)	73 (22)
$R_{TC} / k\Omega cm^2$	25 (1,4)	5,4 (6,6)	9,0 (7,0)	0,6 (12)
$CPE_{DF-T} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{DF}-1)}$	42 (2,1)	63 (1,7)	35 (10)	702 (14)
n_{DF}	0,5	0,5	0,5	0,78 (11)
$R_{DF} / k\Omega cm^2$	87 (1,3)	98 (3,3)	10 (3,8)	1,2 (16)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,9	2,0	0,1	0,2

Fonte: Autor

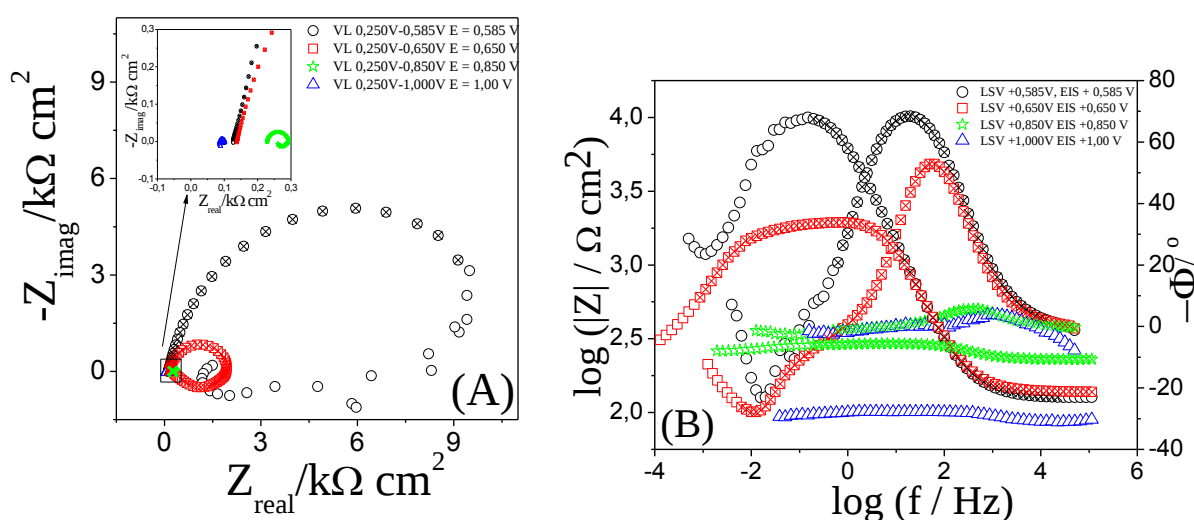
Outros diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos após o término das LSVs, porém, aplicando o potencial do final da varredura e não mais o E_{OCP} . As varreduras lineares se mostraram muito similares as anteriores, como esperado, porém os diagramas de impedância foram bem diferentes dos obtidos aplicando o E_{OCP} dessas amostras. Assim, os diagramas de EIS foram obtidos nos seguintes potenciais (V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}): 0,585; 0,65; 0,85 e 1,0. Na avaliação da consistência dos dados experimentais de EIS utilizando as transformadas de Kramers-Kronig, verificou-se que os valores de impedância, em algumas

frequências, não foram coincidentes com as transformadas de Kramers-Kronig, então, os pontos coincidentes foram marcados com x nos diagramas de impedância.

Em todos esses potenciais o valor de Z_{real} diminuiu bastante em relação ao obtido aplicando o valor correspondente de E_{OCP} . O diagrama de Nyquist, fig. 40A, mostra o maior arco capacitivo para o potencial +0,585 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, seguido pela amostra 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Assim, o valor de $Z_{\text{real}(\omega \rightarrow 0)}$ para +0,585 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} na fig. 43A é $\sim 80 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ menor do que na figura 39A. As medidas nos potenciais +0,85 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} mostraram muita dispersão de pontos nas frequências mais baixas indicando um sistema instável, ou seja, não atingiu o estado estacionário.

No diagrama de Bode, fig. 40B, é possível observar uma constante de tempo bem definida para as amostras com potencial de +0,585 e +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} em baixa e média frequências, respectivamente. Essa constante de tempo aparece deslocada para baixas frequências quando se compara com as da figura 39B.

Figura 40 - Diagramas de EIS obtidos em solução A do meio T&K após LSV a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ para as amostras de potenciais +0,585, +0,65, +0,85, e +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, obtidos e aplicando os potenciais finais das LSVs: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$.



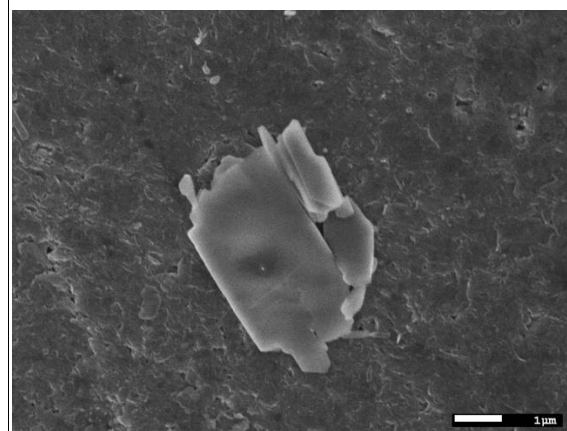
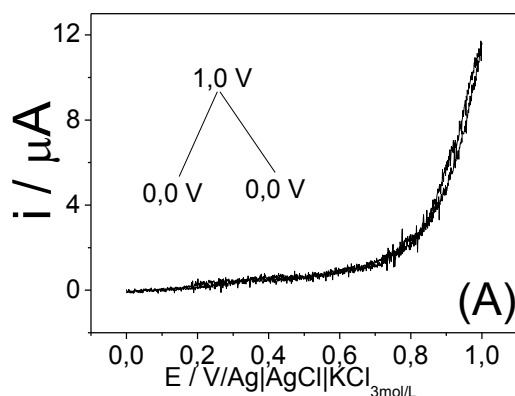
Fonte: Autor

Como os resultados de LSV mostraram que em potenciais elevados na calcopirita há presença de grande quantidade de enxofre na superfície do mineral, foi obtido um voltamograma cíclico em carbono vítreo entre 0,0 e

1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, em solução A do meio T&K com a adição de 5 mmol L⁻¹ de Na₂S, a 0,1 mV s⁻¹, para verificar se haveria a oxidação do sulfeto na superfície do eletrodo de trabalho.

A fig. 41A mostra que para $E > 0,70$ V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a corrente anódica aumenta exponencialmente até a inversão da varredura e a curva I-E da varredura inversa retrança a da varredura direta. Isso demonstra que houve oxidação do sulfeto e que essa oxidação não leva à formação de camada passiva. A imagem SEM de elétrons secundários, figura 41B, mostra a presença de cristais sobre o eletrodo de carbono vítreo que pela microanálise por EDS foi comprovado serem cristais de enxofre. Assim esse experimento traz fortes indicações de que no mineral ocorre a formação de enxofre elementar pela oxidação de sulfeto em potenciais $> 0,70$ V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

Figura 41 - (A) CV do carbono vítreo com 5 mmol L⁻¹ de Na₂S na solução A do meio T&K, obtido a 0,1 mV s⁻¹; (B) imagem SEM de elétrons secundários da superfície do eletrodo de trabalho após CV.



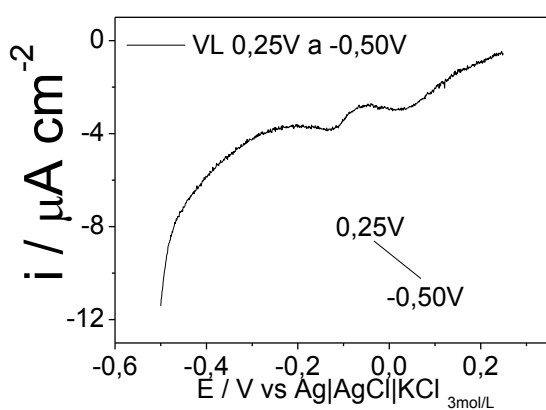
Fonte: Autor

5.3.3 Voltametria linear para potenciais inferiores ao E_{OCP} obtida a 0,01 mV s⁻¹

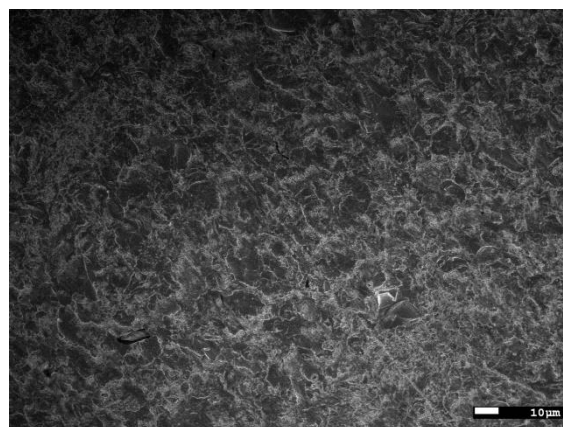
A fig. 42A mostra a voltametria linear entre +0,25 e -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (potencial final do pico II) e em seguida foi observada a superfície do mineral. Dois picos de baixa intensidade são observados: o primeiro em 0,026 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e o segundo em -0,13 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Esta amostra apresentou algo diferente após os ensaios eletroquímicos, pois sua superfície ficou com a coloração rosa/roxa, indicando que houve a formação de um material sobre a calcopirita diferente dos outros ensaios.

Na imagem de elétrons secundários, fig. 42B, a superfície não apresenta uma camada uniforme como nas voltametrias lineares em outros potenciais, mas sim uma camada não compacta e com alguma semelhança do mineral antes de ensaios eletroquímicos. A análise de EDS mostrou uma grande quantidade de Cu, seguido por Fe e S, indicando que para esse potencial ocorre um enriquecimento de cobre sobre a superfície do mineral. Os mapas dos elementos mostraram que o cobre está distribuído uniformemente sobre toda a superfície da calcopirita, ferro e enxofre também porque devem ser somadas às contribuições da calcopirita. O maior teor de S e Cu sugere a formação de um sulfeto de cobre, com a dissolução do ferro.

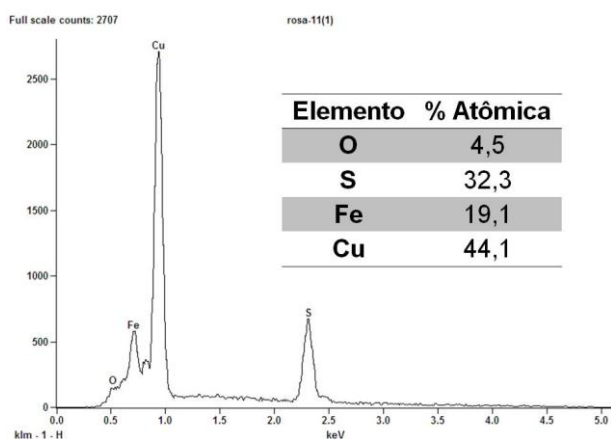
Figura 42 - (A) LSV da calcopirita entre +0,25 e -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a 0,01 mV s⁻¹; (B) imagem SEM de elétrons secundários da superfície do mineral após a LSV; (C) espectro de EDS da superfície da amostra e (D) mapas dos elementos Cu, S, Fe e O da fig. 42B.



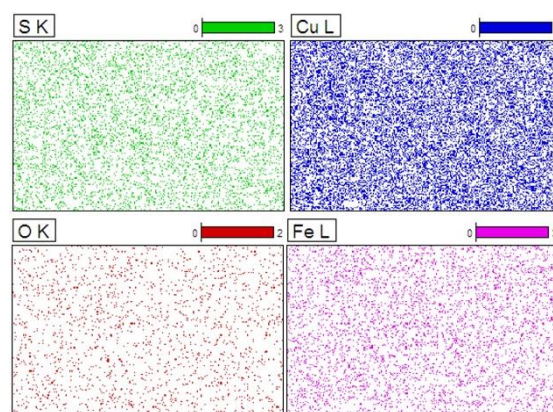
(A)



(B)



(C)



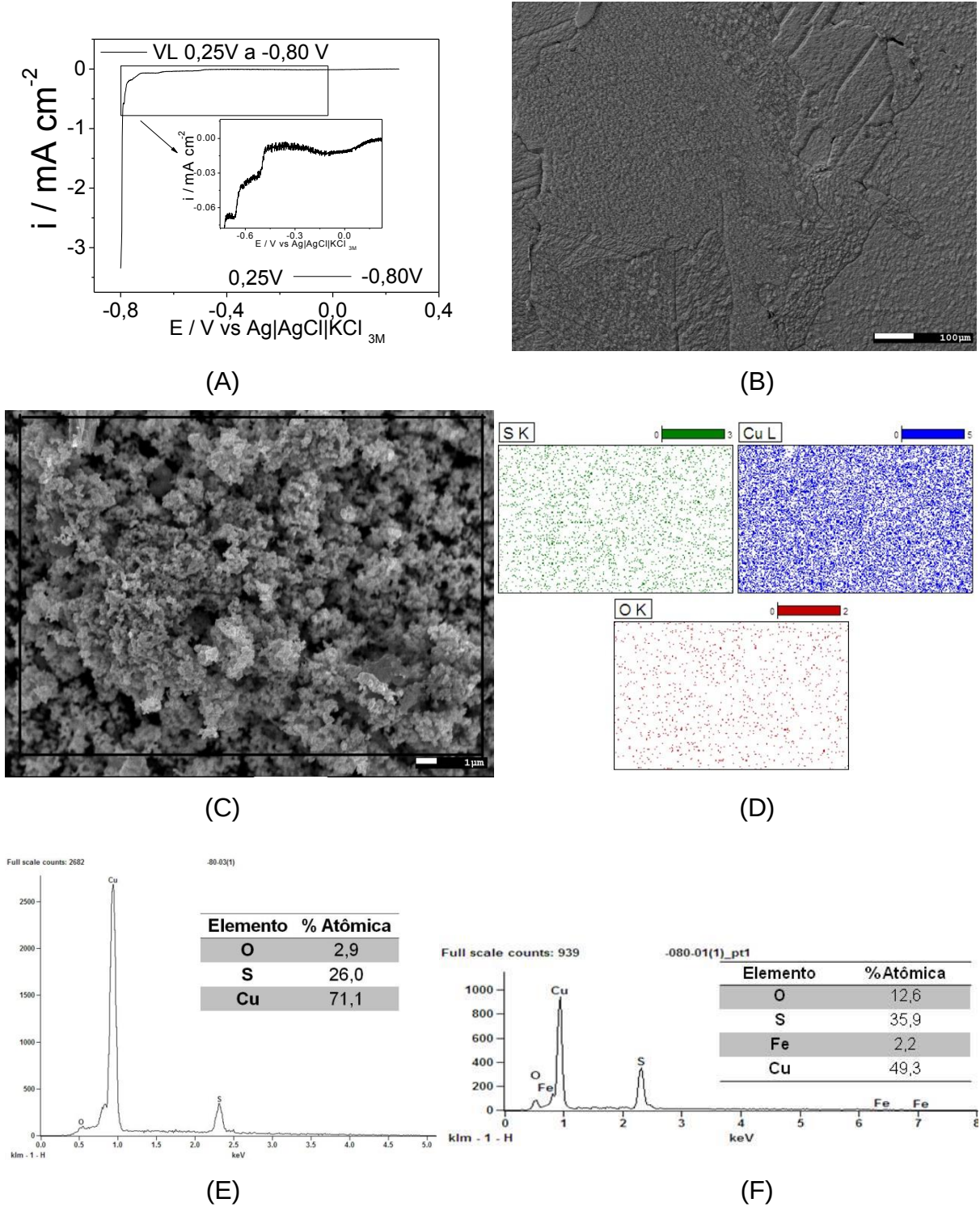
(D)

Fonte: Autor

Quando o potencial foi variado até $-0,80 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, fig. 43A, não houve aparecimento de pico com elevada intensidade, apenas a partir de $-0,60 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ a corrente catódica aumentou significativamente, mas sem definir um pico de corrente. No inserto observam-se 3 picos de baixa intensidade: o primeiro ao redor de $-0,1 \text{ V}$, que deve ser o mesmo pico apresentado na fig. 42A, e os outros dois em $-0,50 \text{ V}$ e $-0,65 \text{ V}$. Neste ensaio a solução ficou esbranquiçada e com uma pequena quantidade de material particulado; a mesma foi filtrada e o pó foi analisado por SEM/EDS.

A imagem SEM, fig. 43B, sugere uma superfície com um material compacto com poucos defeitos, apenas ranhuras que também são vistas em LSV em outros potenciais. A análise morfológica do pó, removido da solução, apresentou um formato esférico com aglomerados. Ambas as microanálises de EDS da superfície e do pó apresentaram grande quantidade de cobre, indicando que em potenciais abaixo de $-0,50 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ há a redução do cobre na superfície da calcopirita ou redução da calcopirita a minerais com maior teor de cobre. Isso pode ser comprovado pelos ensaios de LSV e microanálise da superfície, tanto em $-0,50$ como $-0,80 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. O pó analisado provavelmente deve ser um sulfeto de Cu(I) ou Cu(II) . A análise da solução mostrou menores concentrações de ferro em relação aos ensaios de LSV nos potenciais $> E_{\text{OCP}}$ e a concentração de cobre foi muito baixa para ambos os ensaios, indicando que o cobre do mineral ficou quase todo na superfície do eletrodo de trabalho. Esses resultados sugerem a formação de minerais como covelita, calcocita ou mesmo bornita como intermediários da redução da calcopirita a cobre metálico.

Figura 43 - (A) LSV da calcopirita entre +0,25 V e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl₃mol/L a 0,01 mV s⁻¹; (B) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a LSV; (C) imagem SEM de elétrons secundários do pó formado durante o ensaio de LSV; (D) mapas dos elementos Cu, S e O da fig. 43B; (E) espectro de EDS do material da superfície da fig. 43B; (F) espectro de EDS do pó observado na fig. 43C.



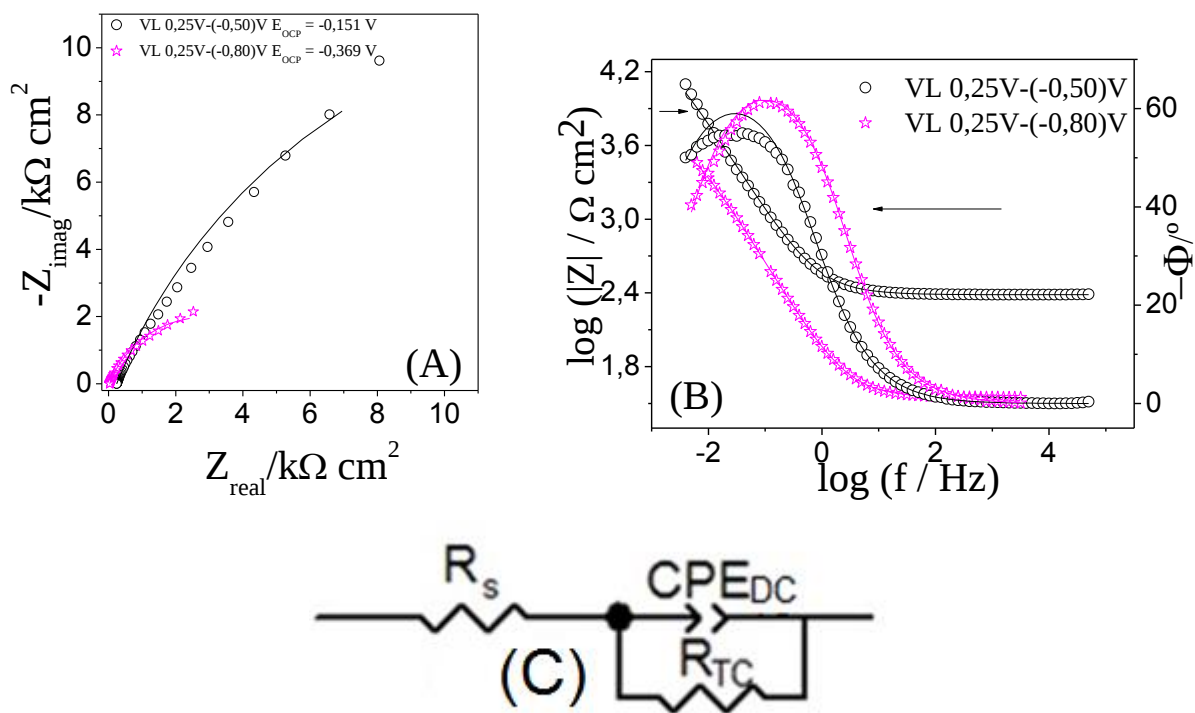
Fonte: Autor

Após os ensaios de LSV foram realizadas medidas de EIS nos potenciais em circuito aberto para as amostras -0,50 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Os valores de E_{OCP} obtidos são -0,151 e -0,360 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, respectivamente, para as amostras -0,50 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, bem diferentes daqueles do final da varredura linear e da calcopirita original, refletindo a existência de novas interfaces eletrodo/solução. A fig. 44 apresenta os espectros de impedância destas amostras. O diagrama de Nyquist, fig. 44A, indica o maior valor de Z_{real} para o potencial de -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com o valor da impedância real na menor frequência igual 8 k Ω cm², seguido pela amostra de potencial igual a -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} 3 k Ω cm². Isso indica que o Z_{real} diminui conforme o potencial fica mais negativo. Comparando os diagramas de EIS da fig. 44 com aqueles fig. 39, a diferença nos valores de impedância real são de aproximadamente uma ordem de grandeza, indicando que os produtos formados em -0,50 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (enriquecidos em cobre) apresentam baixos valores de impedância.

Os diagramas de Bode ângulo de fase (fig. 44B) mostram uma constante de tempo bem definida para as duas condições de potencial com grande deslocamento para baixas frequências. Para amostra de -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, o valor máximo de ângulo de fase foi inferior a -50° na frequência de 40 mHz, e para a amostra de -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} o valor máximo foi inferior a -60° na frequência de 80 mHz, mostrando que ao reduzir a calcopirita, a camada enriquecida em cobre tem constante de tempo a uma frequência ~4 décadas menor do que o mineral que quase não sofre modificação em sua superfície.

O EEC da fig. 44C com um subconjunto [CPE//R] ajusta-se aos dados experimentais e os valores dos parâmetros do ajuste e do EEC estão na tabela 5. O subconjunto [CPE_{DC}//R_{TC}] foi atribuído aos processos interfaciais: carregamento da dupla camada elétrica e resistência de transferência de carga. No tratamento de KKT da amostra de -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, os dados em baixa frequência ($\leq 0,1$ Hz) se desviam e não foram incluídos no ajuste. Os elevados valores de capacitância para essas amostras pode estar relacionado ao aumento da superfície do eletrodo em relação à calcopirita original.

Figura 44 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e ajuste do EEC (linha sólida) para as amostras de potenciais -0,50 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} obtidos após LSV a 0,01 mV s⁻¹ no eletrólito: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$; (C) EEC que se ajusta aos dados experimentais de EIS.



Fonte: Autor

Tabela 5 - Parâmetros do EEC que se ajusta aos dados experimentais dos diagramas de impedância para as amostras nos potenciais -0,50 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

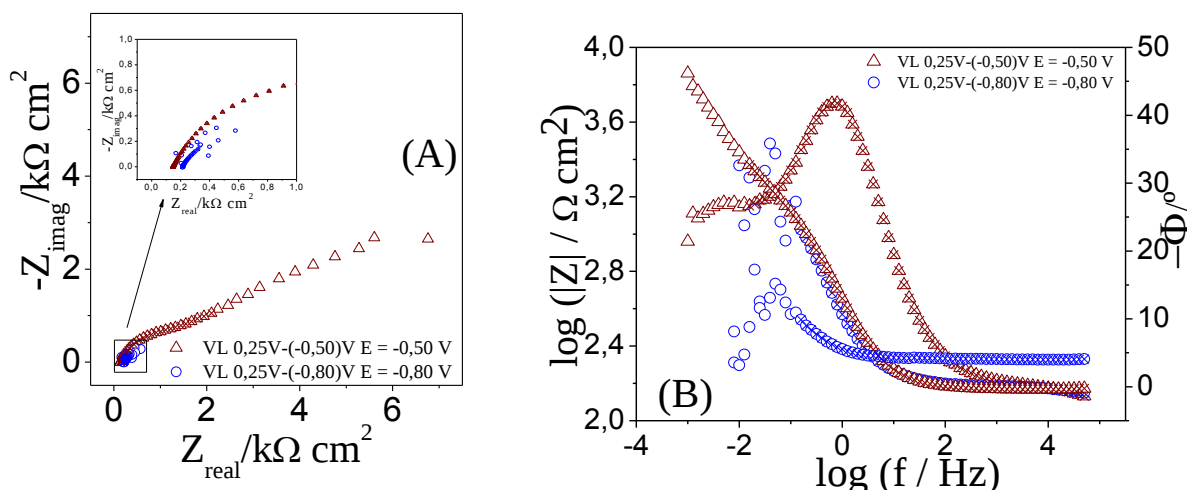
Componente	Amostra	
	LSV até -0,50 V	LSV até -0,80 V
R_s	243 (0,4)	35 (0,2)
$\text{CPE}_{\text{DC}} \cdot T / \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{(n_{\text{TC}}-1)}$	1274 (0,7)	3237 (0,3)
n_{TC}	0,75 (0,5)	0,78 (0,2)
$R_{\text{TC}} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	33 (6,1)	5,6 (1,3)
$\chi^2 / 10^{-3}$	19	0,9

Fonte: Autor

Outros ensaios foram feitos seguindo a mesmo procedimento, porém o diagrama de impedância foi obtido aplicando o potencial do final da varredura e não o potencial de circuito aberto obtido ao final da varredura linear (-0,50 ou -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}). Os diagramas de Nyquist, fig. 45A, são similares aos da fig. 44A, na qual se observa que quanto mais negativo foram os potenciais aplicados menores foram os valores de Z_{real} . Quando foi aplicado -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} o diagrama de impedância mostrou grande dispersão em baixa frequência e a resistência foi inferior a $300 \Omega \text{ cm}^2$, enquanto que para amostra na qual foi aplicado -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a impedância real foi da ordem de $3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

No diagrama de Bode, fig. 45B, (-0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) observa-se uma constante de tempo com ângulo de fase máximo próximo a -45° e o diagrama de impedância difere ligeiramente do mostrado na figura 44B: a constante de tempo se desloca para frequências mais altas e diminui sua amplitude. Esse comportamento pode estar associado a um processo de difusão dentro do filme em baixas frequências.

Figura 45 - Diagramas de EIS em solução A do meio T&K para as amostras obtidas nos potenciais de -0,50 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} após a varredura linear, aplicando os potenciais do final da varredura: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$.



Fonte: Autor

5.4 Cronoamperometria (CA)

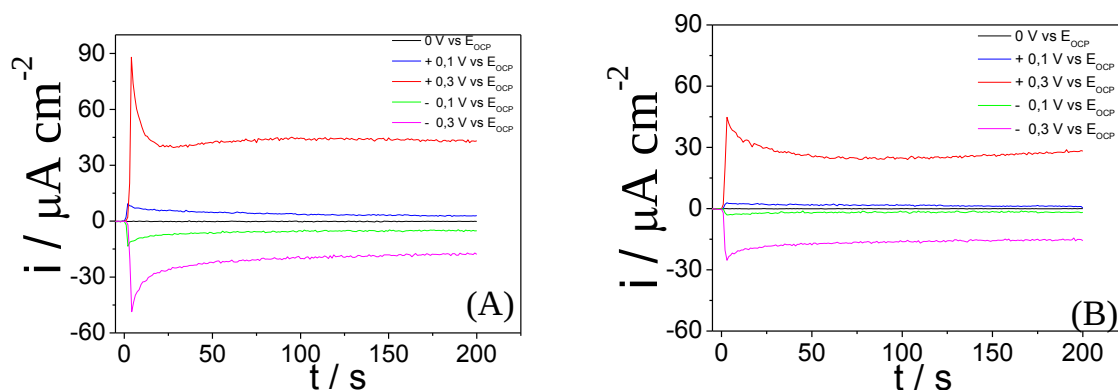
Nos ensaios de cronoamperometria são apresentados os diferentes testes realizados tanto em tempo curto (200 segundos) como em tempo longo (12 horas) e a caracterização do mineral após os ensaios de CA e EIS.

5.4.1 Cronoamperometria para tempos curtos

A calcopirita foi estudada também por cronoamperometria com a aplicação de diferentes potenciais em relação ao E_{OCP} com tempos curtos de ensaios, 200 segundos, em solução A do meio T&K na presença e ausência de oxigênio (fig. 46). Os ensaios de CA na presença de oxigênio (fig. 46A) mostraram que a corrente aumenta com o aumento do valor do sobrepotencial (η) ($\eta = E_{aplicado} - E_{OCP}$) aplicado para ambos sobrepotenciais positivo e negativo. Na ausência de oxigênio (fig. 46B) o comportamento foi semelhante ao observado na figura 46A, entretanto, foi observado menor corrente em todos os ensaios. Estes resultados mostram que há certa influência do oxigênio no processo de eletrodo, provavelmente a oxidação da superfície do eletrodo deve ser facilitada com a formação de óxidos de ferro, pois nesse intervalo de potencial verifica-se aumento da corrente na voltametria linear que originou maior teor de oxigênio na superfície do eletrodo (ver fig. 36). Os maiores valores de corrente na presença de oxigênio indicam que a reação catódica deve incluir a redução do oxigênio e facilitando também o processo anódico, a oxidação da calcopirita. A formação de óxidos pela reação de oxigênio com a superfície da calcopirita é um processo bem conhecido (LI et al., 2013; ZHAO et al., 2015a). Verifica-se também que em sobrepotenciais maiores e positivos a corrente tende a aumentar após certo tempo de experimento, isso levou à obtenção de cronoamperogramas em tempos mais longos (ver item seguinte).

Em ensaios semelhantes em eletrodo modificado de calcopirita, Zhao et al. (2015a) dizem que a calcopirita pode ser oxidada quando o potencial redox é superior a 0,3 V/Ag/AgCl/KCl_{3mol/L}, e podendo ser reduzida em -0,3 V/ E_{OCP} . Os testes foram feitos também na presença de bactérias oxidantes de ferro e mostraram uma diferença significativa na densidade de corrente na presença dos microrganismos. Verificaram também que a oxidação da calcopirita é maior em $E > 0,5$ V/ E_{OCP} , o mesmo ocorre para a redução do mineral (ZHAO et al., 2015a; ZHAO et al., 2015b)

Figura 46 - Cronoamperogramas da calcopirita aplicando diferentes valores de potenciais (A) em solução salina na presença de oxigênio, (B) em solução salina na ausência de oxigênio.



Fonte: Autor

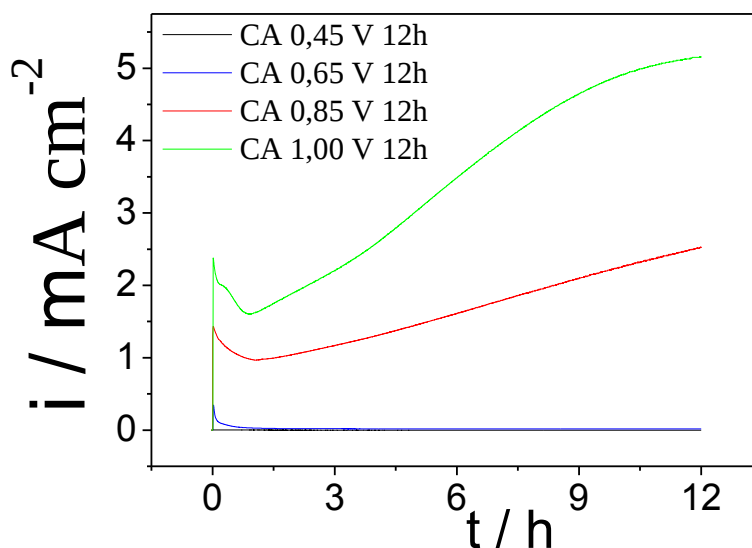
5.4.2 Cronoamperometria para potenciais superiores ao E_{OCP} e tempo de 12 horas

Os CAs foram obtidos com aplicação dos seguintes potenciais: 0,45, 0,65, 0,85 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} durante 12 h (fig. 47). Para a CA de 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, a corrente não passou de 7 $\mu\text{A cm}^{-2}$, mostrando que mesmo após 12 h de CA não houve oxidação da superfície do mineral, o que concorda com o caráter semiconductor do mineral e com os dados de voltametria. A amostra de CA 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentou um valor máximo de corrente de 343 $\mu\text{A cm}^{-2}$ no início do experimento e depois a corrente foi decrescendo até se estabilizar em 22 $\mu\text{A cm}^{-2}$ antes de 2 h de ensaio, mantendo-se nesta corrente até o fim das 12 h de ensaio. Isso indica que houve a oxidação da superfície da calcopirita e que se atinge uma corrente praticamente estacionária em que a velocidade do processo de eletrodo é praticamente constante.

Os cronoamperogramas obtidos aplicando +0,85 e +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentaram comportamento diferente daqueles obtidos em menores potenciais, pois ambos mostraram uma diminuição de corrente até 1 h e 30 min de ensaio e depois deste período a corrente aumentou continuamente até o final do ensaio. Em +0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a corrente inicial de 1,5 mA cm^{-2} diminuiu até ~1,0 mA cm^{-2} em 1 h e 30 min de ensaio, e, posteriormente, aumentou até o fim do experimento (12 h) com valor superior a 2,0 mA cm^{-2} . Para a amostra de +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a corrente foi maior do que no potencial de +0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, porém, com o mesmo comportamento. Isso indica que os produtos formados em

+0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} são diferentes dos formados nos outros potenciais conforme mostrado nos estudos de voltametria cíclica, porém em nenhum caso se verifica passivação da superfície da calcopirita.

Figura 47 - Cronoamperogramas da calcopirita obtidos pela aplicação dos seguintes valores potenciais: +0,45, +0,65, +0,85 e +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} por 12 horas.



Fonte: Autor

Para a superfície da calcopirita, após os ensaios de CA de 12 h aplicando +0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 48A) não foi detectada nenhuma diferença em relação à superfície do mineral antes de qualquer ensaio eletroquímico. O espectro de EDS (fig. 48B) e os mapas de distribuição dos elementos (Fig. 48C) detectaram apenas Cu, Fe e S indicando que não houve formação de filme na superfície da calcopirita. Portanto, a região de potenciais entre o 0,0 e 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} não é uma região passiva, apenas mostra o comportamento semiconductor da calcopirita em concordância com os resultados da literatura (CRUNDWELL, 2013; CRUNDWELL, 2015; ARENA et al., 2016).

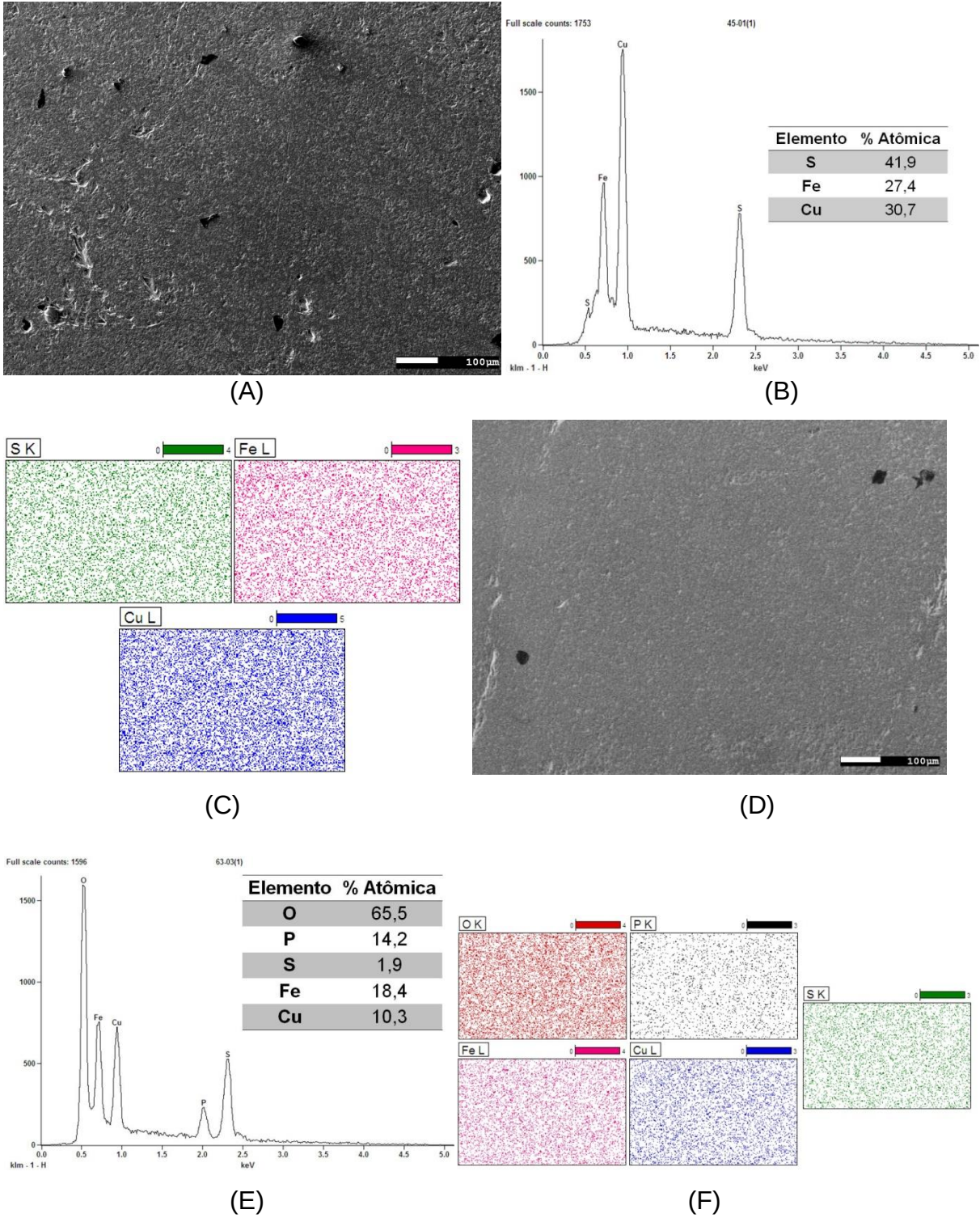
A imagem de elétrons secundários da amostra polarizada em +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 48D) sugere a existência de uma camada homogênea sobre toda a superfície e no espectro de EDS (fig. 48E) foi detectada grande quantidade de oxigênio além de Fe, Cu, S e pequena quantidade de P. Esses resultados indicam que nesta amostra há, provavelmente, grande quantidade de óxidos metálicos e fosfato, produtos que podem ser responsáveis pela baixa

corrente obtida neste ensaio. Comparando estes resultados com os obtidos em voltametria linear de baixa velocidade, observa-se que em ambos os testes eletroquímicos, ao redor de $+0,65 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, os produtos formados apresentam composição semelhante. Pela quantidade de oxigênio encontrada na superfície é de se esperar que tenha ocorrido a formação de óxidos de ferro e cobre, e compostos portadores de fósforo e os metais já citados, quando se polariza em $+0,65 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$.

Para as amostras que foram polarizadas em $+0,85$ ou $+1,0 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, foi observada a formação de uma camada compacta na superfície da calcopirita. Em $+0,85 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ observou-se algumas placas na superfície do eletrodo (fig. 49A), que parecem estar sobre uma camada uniforme, e uma pequena quantidade de buracos e pequenos defeitos. No espectro de EDS (fig. 49B) observou-se uma elevada quantidade de enxofre, e uma diminuição brusca da quantidade de oxigênio. A quantidade de enxofre era mínima na amostra em que se aplicou $+0,65 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, ($< 2 \%$ da composição atômica), enquanto que no espectro da fig. 49B observou-se uma quantidade superior a 70% de enxofre, indicando que em potenciais $\geq 0,85 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ ocorre a oxidação do enxofre na superfície do mineral.

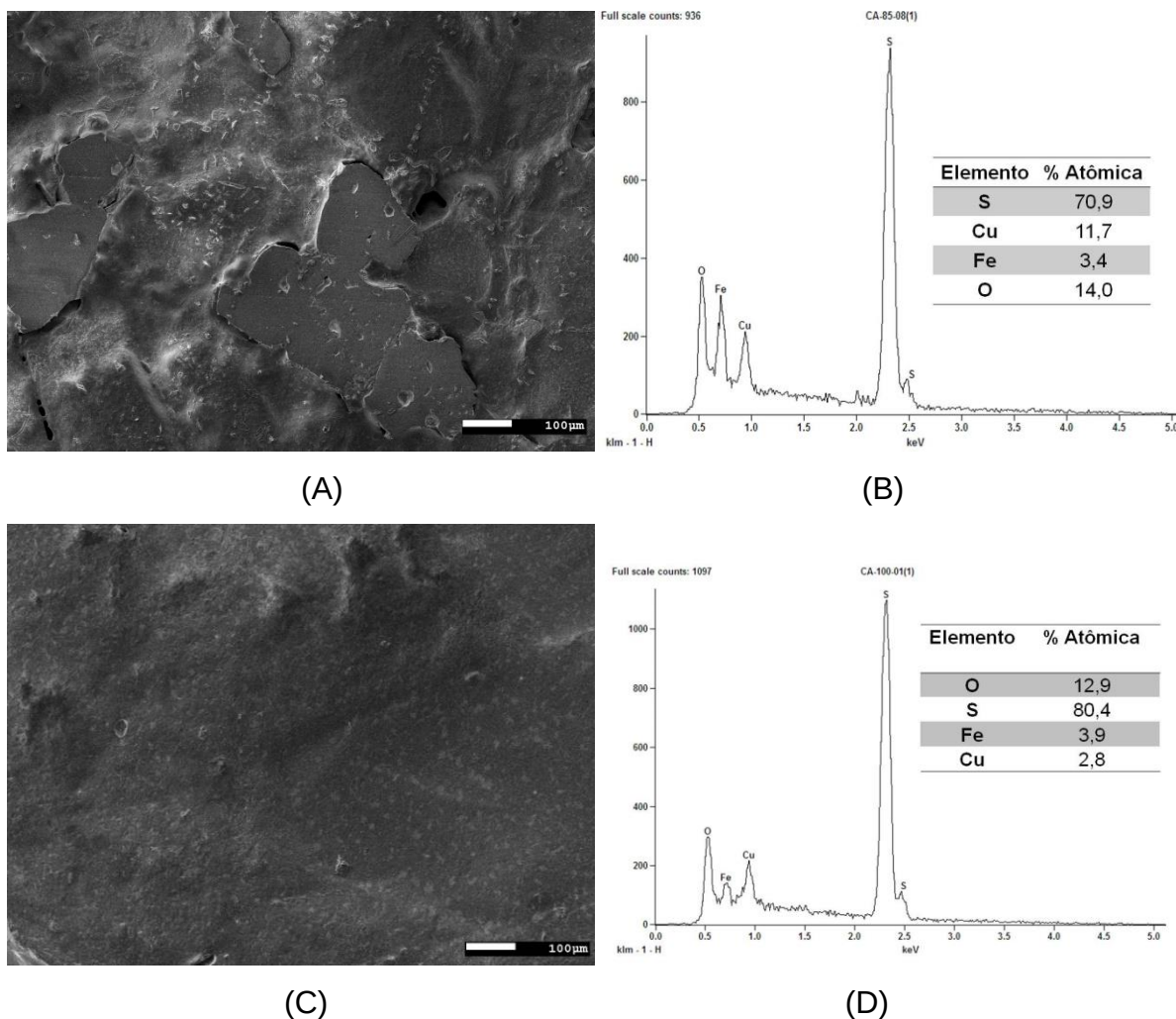
Ao aplicar $+1,0 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ (fig. 49C) observou-se uma camada mais densa de material sobre a superfície da calcopirita e, aparentemente, a menor porosidade observada em todas os testes. No espectro de EDS (fig. 49D) detectou-se grande quantidade de S na superfície, além de Fe, Cu e O, demonstrando serem diferentes os produtos formados em $+0,65$ e $+1,0 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$. Verificou-se também que a quantidade de S detectada aumenta, enquanto a de O diminui, conforme aumenta o potencial aplicado. Assim, supõe-se que conforme vai aplicando o potencial, inicialmente ocorre a oxidação da calcopirita aumentando o teor de óxidos metálicos e em seguida ocorre a oxidação dos sulfetos metálicos, principalmente a enxofre elementar, liberando os íons metálicos para a solução.

Figura 48 - (A) Imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a polarização em +0,45 V/Ag|AgCl|KCl₃mol/L; (B) espectro de EDS da fig. 48A; (C) mapas dos elementos Cu, Fe, S da fig. 48A; (D) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a polarização em +0,65 V/Ag|AgCl|KCl₃mol/L; (E) espectro de EDS da fig. 48D; (F) mapas dos elementos Cu, Fe, S, P e O da fig. 48D.



Fonte: Autor

Figura 49 - (A) imagem de elétrons secundários da superfície após a CA 0,85 V; (B) espectro de EDS da fig. 49A; (C) imagem de elétrons secundários da superfície após a CA 1,0 V; (D) espectro de EDS da fig. 49C.



Fonte: Autor

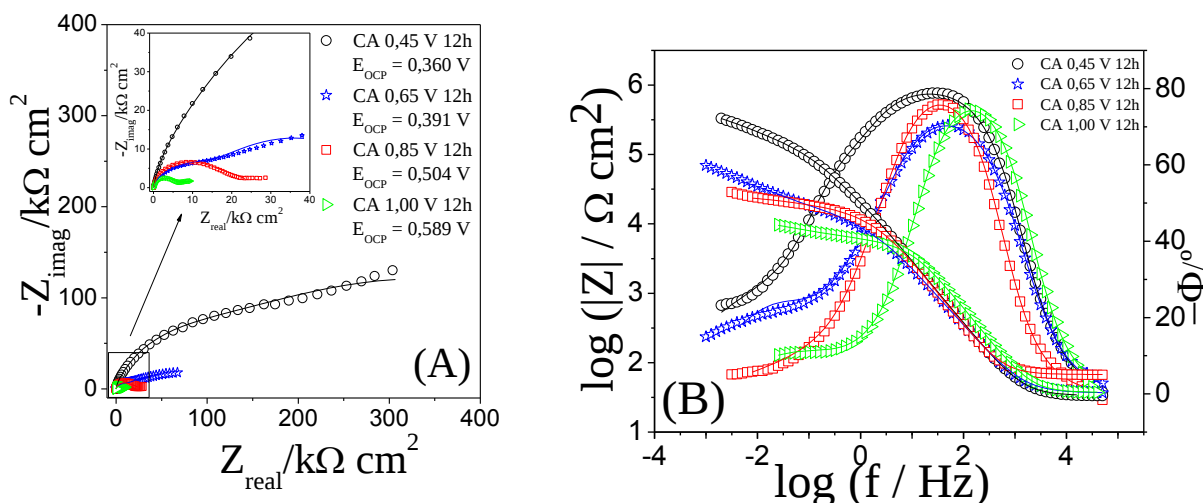
A figura 50 mostra os diagramas de EIS obtidos após as cronoamperometrias de 12 horas, aplicando o E_{OCP} das novas superfícies: +0,360 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (CA em +0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}); +0,391 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (CA em +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}); +0,504 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (CA em +0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}); +0,589 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (CA em +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}). Os valores Z_{real} foram maiores quanto menores foram os potenciais aplicados na obtenção dos diagramas de EIS, ou seja, quanto menor foi a polarização da superfície da calcopirita. O valor de Z_{real} diminuiu de 300 kΩ cm² (CA 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) para 10 kΩ cm² (CA +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) conforme pode ser visto nos diagramas de Nyquist (fig. 50A) sendo mais acentuada a

mudança ao passar da amostra CA 0,45 V para CA 0,65 V. Isso mostra que a formação de filme na superfície da calcopirita resulta também na diminuição da resistência do material, dependendo do potencial em que o filme é formado.

A figura 50B mostra os respectivos diagramas de Bode ângulo de fase para as diferentes condições de polarização, sendo observada uma constante de tempo bem definida para todos os sistemas e o ângulo de fase para a CA 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} foi o maior de todos, ao redor de -80° na frequência de 10 Hz com uma constante de tempo abrangendo maior intervalo de frequência que as demais amostras. As amostras CA 0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e CA 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentaram um deslocamento da constante de tempo para mais altas frequências, e o valor do ângulo de fase diminuiu ligeiramente com o aumento do potencial aplicado, mas a superfície segue mostrando um comportamento mais capacitivo do que resistivo na região de frequências do máximo. Os diagramas de Bode $\log |Z|$ para todas as amostras sugerem um processo de difusão em baixa frequência.

O ajuste de EEC aos dados experimentais foi realizado para todas as amostras (fig. 39C) e os valores dos parâmetros do circuito estão apresentados na tabela 6. O primeiro subcircuito do EEC foi atribuído ao óxido e apresentou um valor bem elevado de resistência para a amostra CA +0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, e valores bem menores para as demais amostras, enquanto os valores de CPE-T foram praticamente iguais para todas as amostras. Isto sugere que não houve grande mudança na homogeneidade da superfície nem nas propriedades elétricas dos produtos formados na superfície dos eletrodos, embora possa ter se alterado bastante a natureza química da superfície, por exemplo, de óxido para S elementar. O segundo subcircuito está associado à transferência de carga, também apresentou um valor elevado de resistência para a amostra CA 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} ($52 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), em comparação com as demais, para as quais o valor da R_{ct} , por exemplo, não passou de $5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para a +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. O último subcircuito, atribuído ao processo de difusão, com n_{DF} ao redor de 0,5, mostrou aumento da capacitância com o aumento do potencial aplicado de $24 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{(n_{DF}-1)}$ (CA +0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) para $361 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{(n_{DF}-1)}$ (CA a 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}), refletindo o aumento da espessura da camada depositada e um aumento de porosidade dessa camada, uma vez que a resistência diminuiu.

Figura 50 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e ajuste do EEC (linha sólida) obtidos aplicando o respectivo E_{OCP} após CA (0,45, 0,65, 0,85 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) de 12 h em solução A do meio T&K: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$.



Fonte: Autor

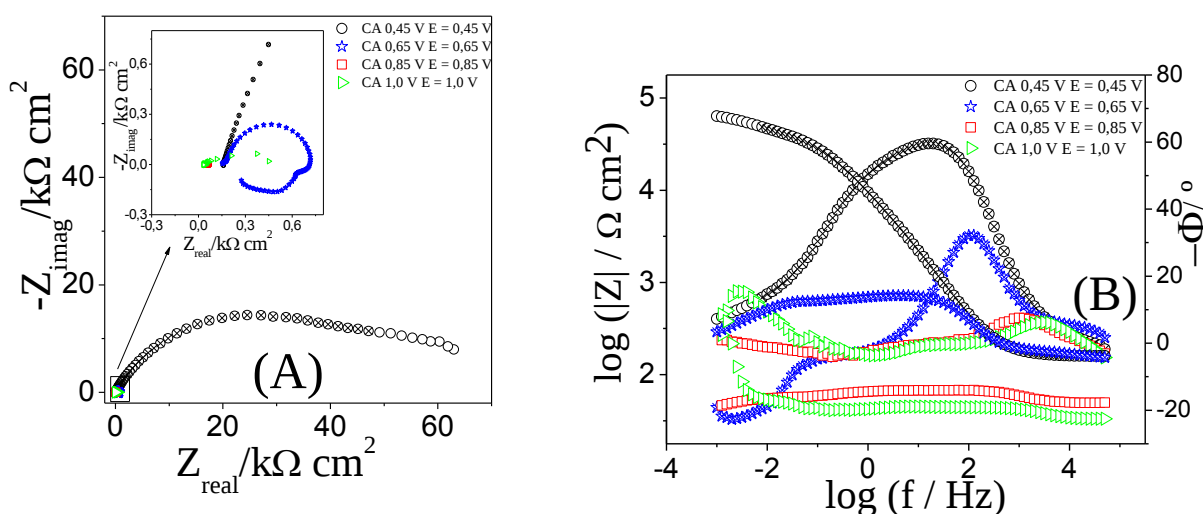
Tabela 6 - Parâmetros do EEC ajustado para os diagramas de impedância das amostras de CA; erros percentuais relativos às estimativas de cada componente entre parênteses.

Cronoamperometria 12 h				
Amostra	CA 0,45 V	CA 0,65 V	CA 0,85 V	CA 1,0 V
Componente				
R_s	34 (0,3)	37 (0,4)	68 (0,3)	37 (0,3)
$CPE_{ox-T} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{ox}-1)}$	8,1 (0,6)	12 (1,0)	7,1 (1,1)	4,1 (1,1)
n_{ox}	0,90 (0,1)	0,85 (0,2)	0,93 (0,2)	0,93 (0,2)
$R_{ox} / k\Omega cm^2$	64 (2,9)	12 (2,0)	12 (2,1)	5,2 (1,4)
$C_{DC} / \mu F cm^{-2}$	6,6 (6,0)	34 (11)	27 (16)	30 (20)
$R_{TC} / k\Omega cm^2$	52 (3,6)	5,0 (10)	3,0 (11)	0,7 (10)
$CPE_{DF-T} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{DF}-1)}$	24 (2,5)	164 (7,6)	186 (13)	361 (5,6)
n_{DF}	0,5	0,5	0,5	0,5
$R_{DF} / k\Omega cm^2$	520 (2,5)	45 (6,8)	11 (3,4)	7,5 (3,3)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,3	0,5	0,6	0,4

Fonte: Autor

Diagramas de impedância também foram obtidos aplicando os valores de potencial que foram feitos os experimentos de CA (fig. 51), em lugar de aplicar o potencial em circuito aberto obtido após as medidas de cronoamperometria. Da mesma forma que na fig. 50, os diagramas de EIS mostram que quanto maior foi o potencial aplicado menor a resistência da interfase calcopirita/solução. A amostra CA 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} foi a que apresentou a maior resistência (fig. 51A) com impedância real superior a 60 kΩ cm², seguida pela amostra CA +0.65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com Z_{real} duas ordens de grandeza menor e com Z_{imag} positivo, indicando que a aplicação desse potencial leva, provavelmente, à dissolução de produtos formados ou da própria calcopirita. Essa dissolução está relacionada à saída de íons metálicos como íons ferro e cobre da superfície do mineral, confirmado pelas análises da solução e superfície nos estudos voltamétricos e cronoamperométricos. As outras duas amostras tiveram resistência menor ainda (<1 kΩ cm²), indicando que a resistência oferecida pela camada depositada quase desprezível, quer pela sua condutividade elétrica quer pela grande porosidade. As imagens SEM da superfície e a microanálise mostram que a superfície é rica em enxofre.

Figura 51 - Diagramas de EIS com dados experimentais obtidos após CA de 12 h aplicando o potencial usado na cronoamperometria, em solução A do meio T&K para as amostras CA (0,45, 0,65, 0,85 e 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}): (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e log |Z| vs log (f).



Fonte: Autor

Nos diagramas de Bode (fig. 51B), a amostra CA 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} mostrou uma constante de tempo bem definida em média frequência, seguida de um ombro largo em média frequência; amostra CA 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} mostrou uma constante de tempo em mais alta frequência com o ângulo de fase máximo de -30° e diminui se aproximando de valores positivos. As outras duas amostras não apresentaram nenhuma constante de tempo definida e os valores de log |Z| não foram superiores a 2,5, mostrando a baixa resistência da interfase eletrodo solução, conforme já observado nos demais experimentos.

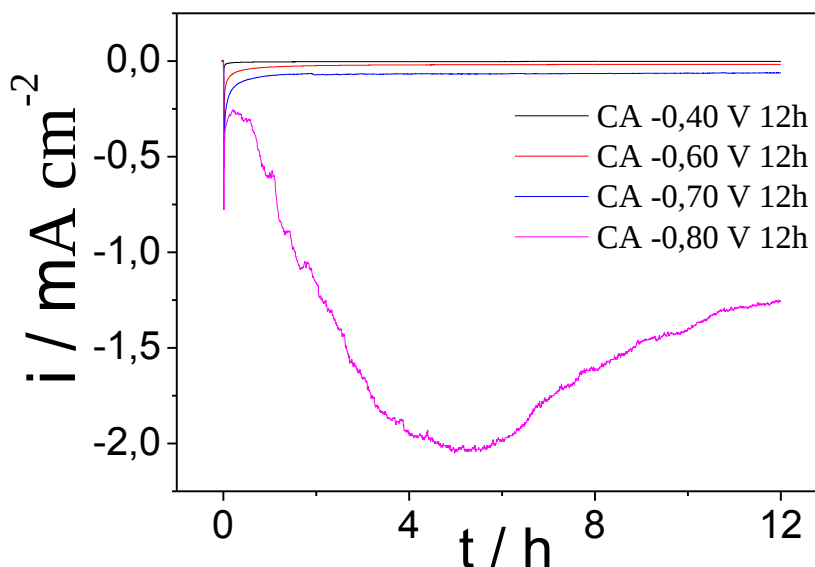
5.4.3 Cronoamperometria para potenciais inferiores ao E_{OCP} e tempo de 12 horas

A fig. 52 mostra os cronoamperogramas obtidos aplicando durante 12 h potenciais inferiores ao E_{OCP} (-0,40, -0,60, -0,70 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) em solução A do meio T&K. Para a CA de -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, a corrente catódica inicial foi $\approx -120 \mu\text{A cm}^{-2}$, seguida de um decaimento para valores de $\approx -6 \mu\text{A cm}^{-2}$, após poucos minutos de experimento e permanecendo ao redor desse valor até o fim do ensaio.

Em -0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} o máximo de corrente catódica no início foi de $-260 \mu\text{A cm}^{-2}$ e depois a corrente foi decrescendo até se estabilizar em torno de $-25 \mu\text{A cm}^{-2}$ em um pouco mais de 1 h de ensaio, mantendo-se nesta corrente até o fim do experimento, indicando maior corrente de estado estacionário do que para a amostra anterior. Para a amostra que foi aplicado -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, o perfil da curva I-t foi o mesmo, porém, a corrente catódica inicial máxima foi de $-500 \mu\text{A cm}^{-2}$ e a de estabilização em $-100 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A amostra CA -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentou um comportamento diferente das demais mostrando uma corrente catódica máxima inicial, que diminuiu um pouco e em seguida aumentou continuamente até pouco mais de 5 h de ensaio alcançando $-2000 \mu\text{A cm}^{-2}$ e, depois diminuiu gradativamente até o final do ensaio, alcançando $-1200 \mu\text{A cm}^{-2}$. Como já observado nos ensaios de cronoamperometria aplicando potenciais superiores ao E_{OCP}, este comportamento para esta amostra pode indicar que os produtos formados na superfície do eletrodo não passavam a superfície, mas simplesmente dificultam um pouco o processo de redução. Todas as amostras foram analisadas por SEM/EDS após os ensaios eletroquímicos.

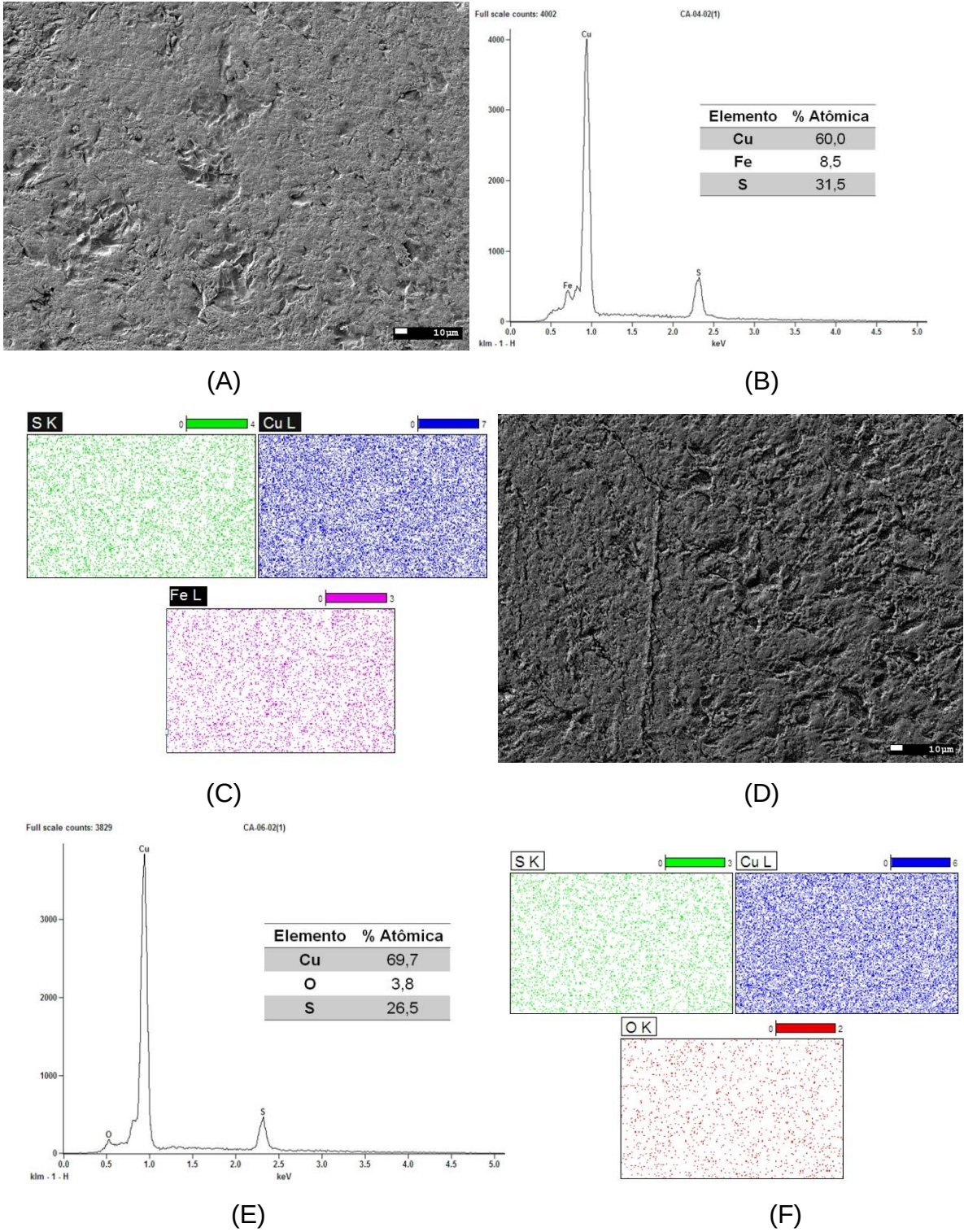
Figura 52 - Cronoamperogramas da calcopirita aplicando diferentes valores potenciais, V//Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}: -0,40, -0,60, -0,70 e -0,80 durante 12 horas.



Fonte: Autor

Na caracterização das superfícies da calcopirita após os ensaios de CA aplicando potenciais negativos por 12 h foi observado que para as amostras CA -0,40 e -0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a morfologia (fig. 53A e D) é similar (rugosa e não homogênea), mas a composição da superfície é ligeiramente diferente (fig. 53B e C), embora ambas estejam enriquecidas em enxofre e cobre distribuídos por toda a superfície (Fig. 53E e F): a de potencial menos negativo apresentou ferro e não mostrou oxigênio na superfície, enquanto na outra se detectou oxigênio e não se detectou ferro.

Figura 53 - (A) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B) espectro de EDS da fig. 53A; (C) mapas dos elementos Cu, Fe, S da fig. 53A; (D) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a CA -0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (E) espectro de EDS da fig. 53D; (F) mapas dos elementos Cu, O e S da fig. 53D.

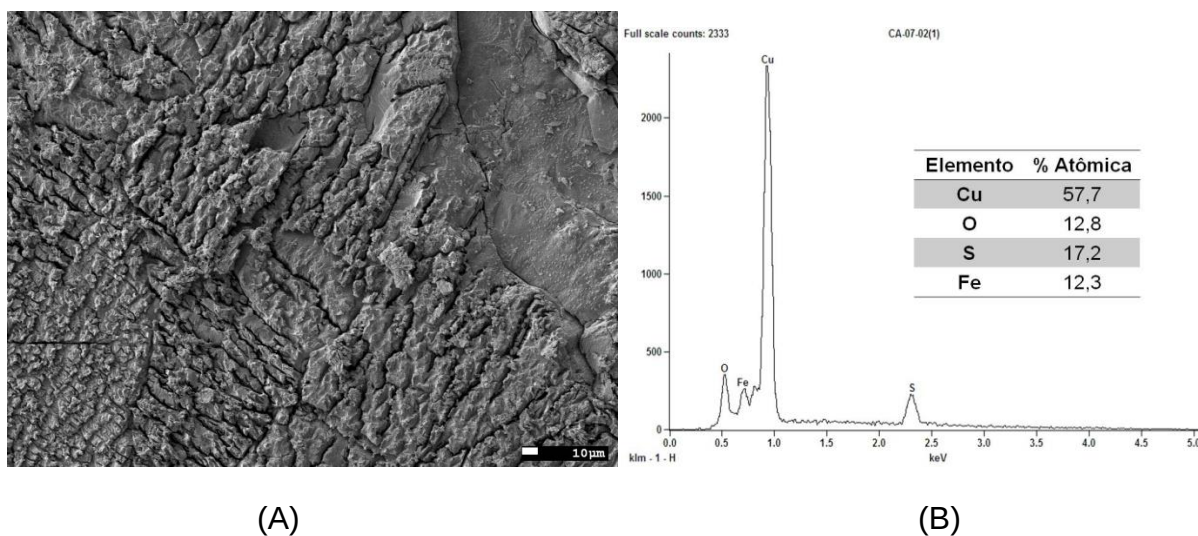


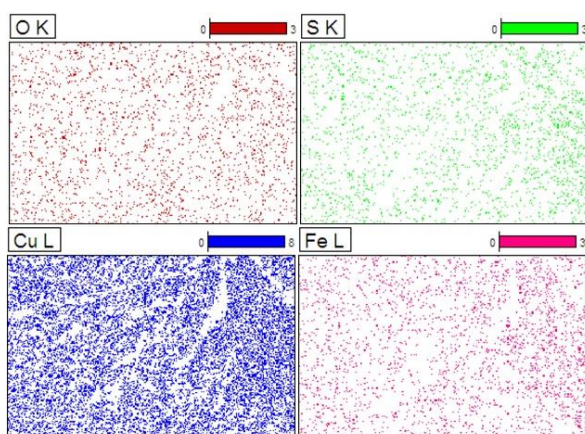
Fonte: Autor

Quando foram aplicados -0,70 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (fig. 54) a superfície do mineral foi muito diferente para a amostra CA -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} comparada às imagens SEM das amostras anteriores. A superfície parece bastante rugosa e com muitas trincas. Isso mostra que neste potencial houve maior modificação da superfície da calcopirita e os mapas de distribuição dos elementos da superfície mostram a presença de cobre, enxofre, oxigênio e ferro (fig. 54B), e os elementos estão distribuídos uniformemente sobre toda a superfície mineral. As concentrações dos elementos foram: 58, 17, 12 e 12 at% de cobre, enxofre, ferro e oxigênio respectivamente.

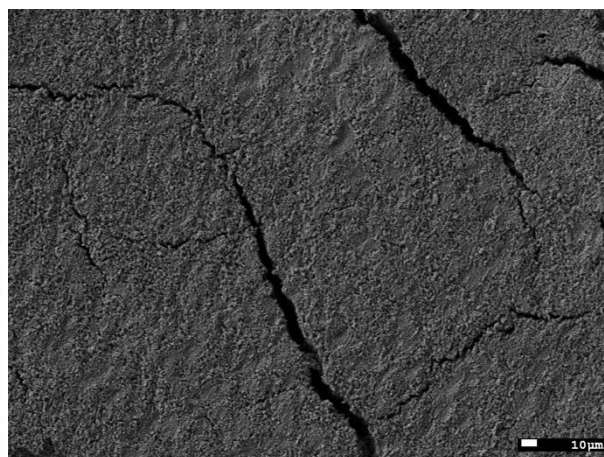
Para a amostra CA -0,80 V, a imagem da superfície, fig. 54D, sugere a deposição de um filme menos rugoso, entretanto, com trincas maiores que a amostra anterior. Uma hipótese para isso é que a aplicação de um potencial mais negativo deve ter gerado maior tensão na camada depositada e, então, gerado as trincas sobre a superfície. Nos mapas dos elementos (fig. 54E) foram detectados os elementos cobre, enxofre e oxigênio, no qual, o cobre estava com maior porcentagem, o que foi confirmado pelo espectro (fig. 54F), que mostra $\approx 70\%$ de cobre na superfície da amostra.

Figura 54 - (A) Imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a CA -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B) espectro de EDS da fig. 54A; (C) mapas dos elementos Cu, Fe, S e O da fig. 54A; (D) imagem SEM de elétrons secundários da superfície após a CA -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (E) espectro de EDS da fig. 54D; (F) mapas dos elementos Cu, O e S da fig. 54D.

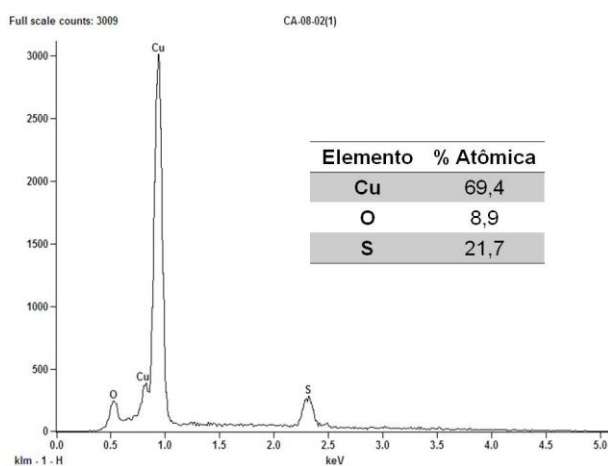




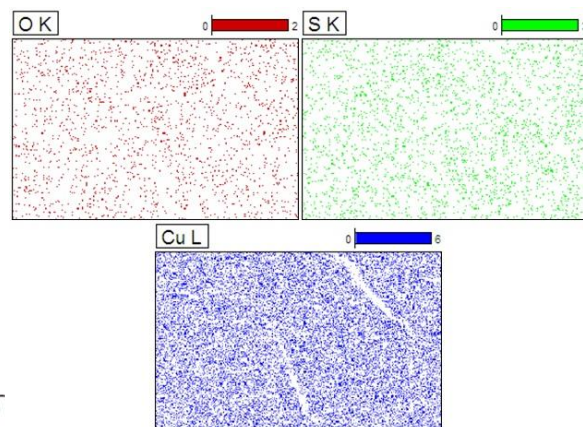
(C)



(D)



(E)

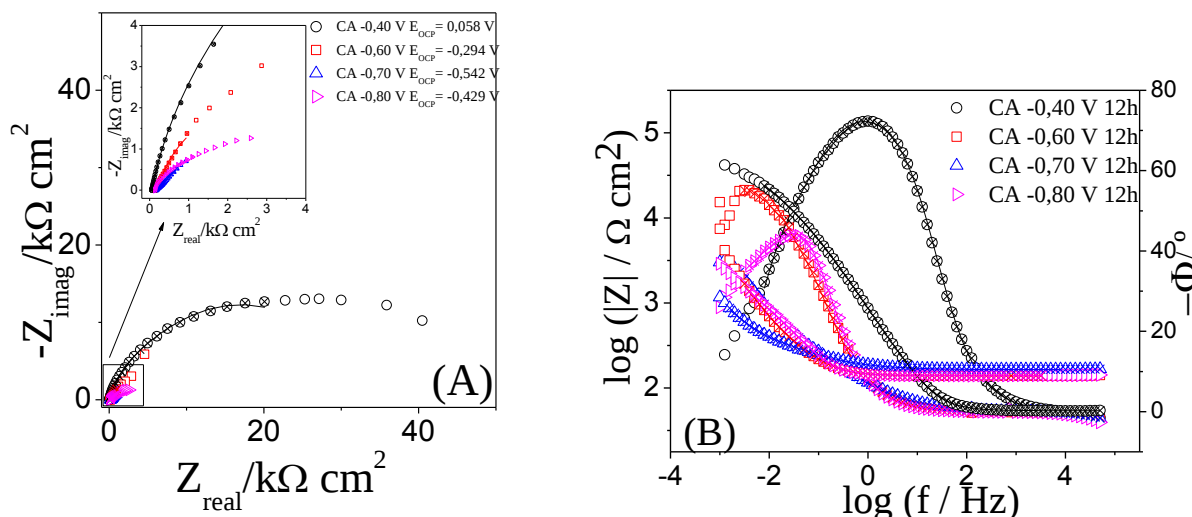


(F)

Fonte: Autor

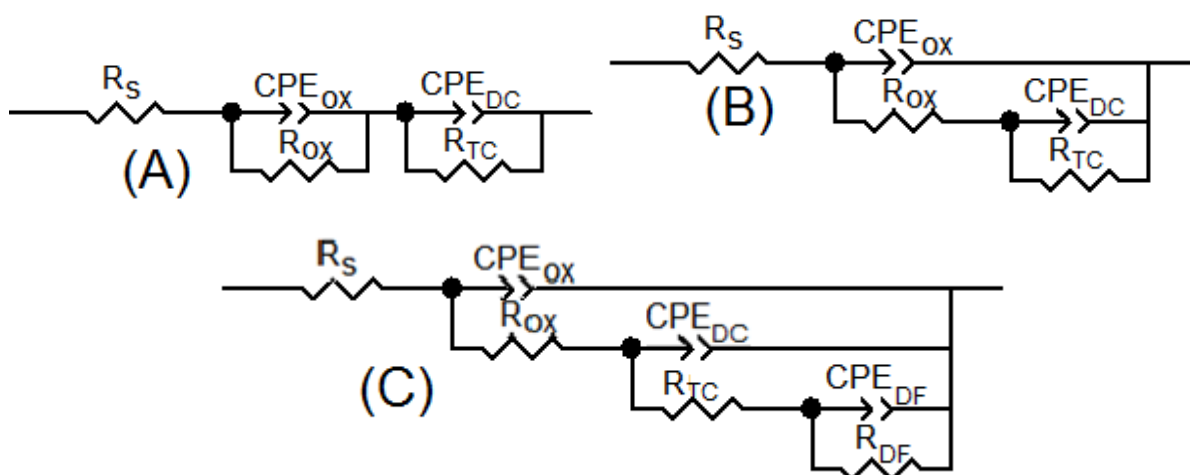
Após os testes de cronoamperometria foram realizados ensaios de impedância eletroquímica para as várias condições descritas acima, sempre aplicando o potencial em circuito aberto obtido após o término da cronoamperometria. Assim foram obtidos os seguintes valores de potencial em circuito aberto: +0,058 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}); -0,294 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (CA -0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}); -0,592 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (CA -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) e -0,429 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (CA -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}). Os diagramas de EIS para as amostras submetidas aos ensaios de cronoamperometria foram obtidos, como nos casos anteriores, no potencial de circuito aberto estabilizado, após término das CAs (fig. 55) e aplicando os valores utilizados nas cronoamperometrias (fig. 57) enquanto na figura 56 encontram-se os EECs utilizados para tratar os dados.

Figura 55 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos), dados experimentais após o KKT (X) e ajuste do EECs (linha sólida) obtidos após CAs nos diferentes potenciais (-0,40, -0,60, -0,70 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) durante 12 h em solução salina aplicando o E_{OCP} na EIS: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$.



Fonte: Autor

Figura 56. - Circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajustar os diagramas de EIS: (A) Para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; (B) Para as amostras CA -0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, CA -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}; CA -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e CAs aplicando o potencial da cronoamperometria; (C) para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} aplicando potencial -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.



Fonte: Autor

Da fig. 55 constata-se que quanto mais negativo for o potencial aplicado menor foi o potencial de estabilização, exceto no caso de CA

-0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Nos diagramas de Nyquist, fig. 55A, verifica-se que quanto mais negativo for o potencial aplicado menor é o arco capacitivo e menores são os valores de Z_{real} . Isso porque o filme fica mais condutor, pode estar perdendo as propriedades semicondutoras para incluir características de metal em função da deposição de cobre. Se compararmos com as imagens de microscopia eletrônica e resultados de microanálise, essa menor resistência do material pode ser atribuída a uma superfície enriquecida em cobre.

Os diagramas de Bode ângulo de fase para essas amostras, fig. 55B para a amostra CA-0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentou uma constante de tempo bem definida com o seu ângulo máximo em média frequência (≈ 1 Hz), indicando que para esta amostra há uma característica mais capacitiva em relação às demais. Pelos resultados de CA e EIS para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} sugere-se que, nesta região de potencial, o mineral apresenta suas propriedades semicondutoras devido aos elevados valores de resistência e baixos valores de corrente catódica. Mesmo, lembrando que a superfície desta amostra tem grande quantidade de cobre na sua superfície.

Para as demais amostras não houve o aparecimento de uma constante de tempo definida, apenas um aumento do ângulo de fase com a diminuição da frequência. Isso indica que os materiais depositados sobre a calcopirita aplicando os potenciais de -0,60, -0,70 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} têm caráter quase que totalmente resistivo e muito pouco caráter capacitivo. Também foi observada grande dispersão de pontos em baixa frequência devido à instabilidade do material.

Os ajustes de EEC aos dados experimentais foram realizados para todas as amostras. Para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, o ajuste dos diagramas foi realizado utilizando um circuito elétrico equivalente com dois subconjuntos [CPE//R] em série (fig. 56A). O primeiro subconjunto [CPE_{ox}//R_{ox}] está associado às propriedades de óxidos ou sulfetos depositados sobre a superfície da calcopirita: capacitância destes óxidos e resistência dos poros. O segundo subconjunto [CPE_{DC}//R_{TC}] foi atribuído aos processos interfaciais: carregamento da dupla camada elétrica e resistência de transferência de carga. Para as demais amostras o ajuste foi feito com um EEC com dois subconjuntos em cascata (fig. 56B) e os valores dos parâmetros ajustados estão na tabela 7.

Para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, o subcomponente em relação ao óxido/filme mostra um elevado valor de capacitância, 0,6 mF cm⁻² s^(n_{ox}-1) e um valor de resistência de 24 kΩ cm², indicando que nesta faixa de potencial há um material mais resistente na superfície do mineral. Este comportamento também é semelhante em relação ao subconjunto atribuído os processos interfaciais.

Para as demais amostras, o primeiro subcomponente do EEC referente ao óxido apresentou um valor bem menor de resistência em relação a amostra anterior, e observa-se um bom ajuste dos dados experimentais. Os resultados quantitativos são coincidentes com os dos espectros de EIS, mostrando que para potenciais mais negativos o material depositado na superfície do mineral tem uma resistência menor e uma maior capacitância. O segundo subcircuito está associado à transferência de carga, que também apresentou um decaimento dos valores de resistência com a aplicação de potencial menor, indicando uma menor resistência do material com a aplicação do potencial.

Tabela 7 - Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE para as amostras de CA negativas em relação potencial de estabilização. Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Cronoamperometria negativas em relação ao E _{OCP} 12 h				
Amostra	CA -0,40V	CA -0,60V	CA -0,70V	CA -0,80V
Componente				
R _s / Ω cm ²	54 (0,2)	139 (0,2)	164 (0,2)	140 (0,1)
CPE _{ox-T} / mF cm ⁻² s ^(n_{ox}-1)	0,6 (12)	11 (1,1)	11 (2,8)	9,3 (0,4)
n _{ox}	0,94 (2,6)	0,80 (6,2)	0,56 (2,6)	0,87 (0,5)
R _{ox} / kΩ cm ²	24 (5,8)	0,90 (8,9)	0,4 (15)	1,0 (4,7)
CPE _{DC} / mF cm ⁻² s ^(n_{TC}-1)	0,4 (8,4)	8,0 (12)	32 (10)	26 (20)
n _{TC}	0,84 (0,2)	0,95 (3,9)	0,87 (5,0)	0,96 (4,9)
R _{TC} / kΩ cm ²	7,3 (12)	4,3 (7,8)	2,3 (8,4)	0,80 (9,6)
χ ² / 10 ⁻³	0,6	4,7	1,9	1,1

Fonte: Autor

A fig. 57 mostra os dados de EIS obtidos quando foi aplicado o potencial da cronoamperometria por 12 horas. Os diagramas de Nyquist, fig. 57A, mostram que quanto mais negativo for o potencial aplicado, como nos dados anteriores, menores

serão os valores de Z_{real} . Exceto a amostra CA-0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, os demais ensaios mostraram uma grande dispersão de pontos em baixa frequência, então na figura 57A, os símbolos que estão com um X dentro são os pontos que se ajustaram ao tratamento do KKT.

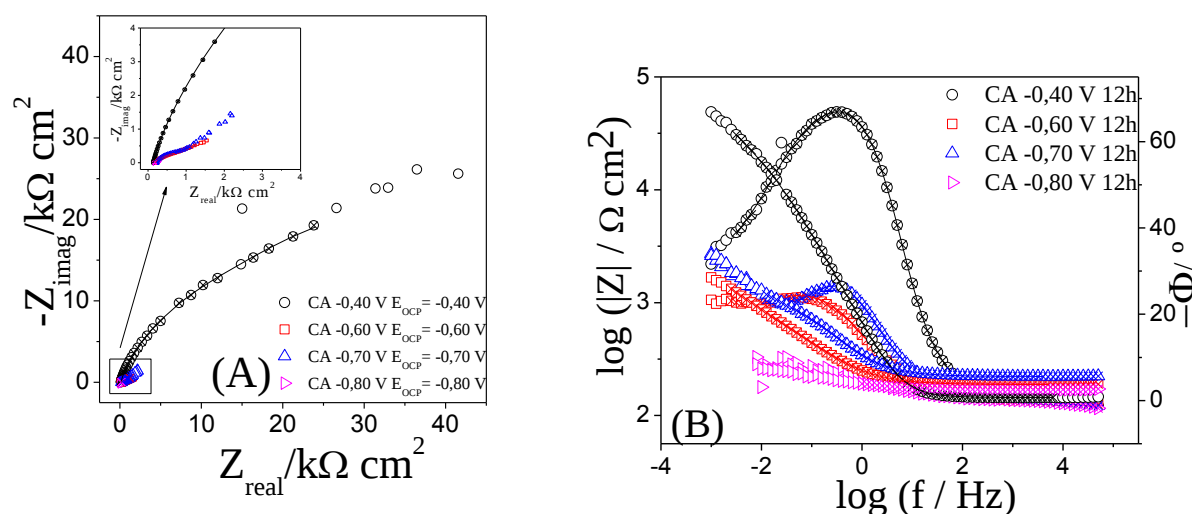
O diagrama de Bode ângulo de fase, fig. 57B, mostra uma constante de tempo definida em média frequência, para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. As demais amostras não apresentaram uma constante de tempo definida e isso se deve ao caráter resistivo do material quando é aplicado um potencial mais negativo. Além disso, o comportamento dos diagramas de EIS mostrou que a aplicação do potencial é instável e pode ser atribuída ao acúmulo de cargas na superfície do eletrodo. No diagrama de Bode de $\log |Z|$, para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, verifica-se um comportamento de difusão em baixa frequência, sendo atribuída à difusão nos poros do material depositado.

Os dados de EIS para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, com potencial aplicado no EIS igual a -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, foram ajustados com o EEC da figura 56C, que é formado por três subconjuntos [CPE//R]. O subconjunto adicionado foi atribuído aos processos de difusão na camada formada sobre a superfície da calcopirita e os valores dos parâmetros do EEC estão na tabela 8. O subconjunto [CPE_{DF}//R_{DF}] para a amostra CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} tem um valor de CPE_{DF}-T igual a 2 mF cm⁻² s^(n_{DF}-1), ou seja, parece que este material tem elevada capacitância e um valor de resistência de 25 kΩ cm². Os demais ensaios de EIS mostraram elevada resistência do material depositado sobre a calcopirita.

As demais amostras foram ajustadas com o EEC da figura 56B. A amostra CA -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} não foi ajustada com nenhum dos EECs apresentados devido ao grande número de pontos dispersos no diagrama de EIS. Em relação a camada de óxido ou covelita/calcocita é possível observar que houve um ligeiro aumento da capacitância entre as amostras CA -0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e CA -0,60 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e, conseqüentemente, uma diminuição da resistência se aproximando daquela obtida para a amostra CA -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. O componente n_{ox} diminuiu também com a diminuição do potencial aplicado na calcopirita, indicando que quanto mais negativo é o potencial aplicado mais porosa pode ser a camada. Também se notou que para a aplicação de um potencial mais negativo, a capacitância dos processos interfaciais pode aumentar em duas ordens

de grandeza e como consequência diminuir bruscamente a resistência. Isso se deve ao aumento da ativação da superfície mineral e pode estar associado com uma superfície mais rica em cobre.

Figura 57 - Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos), dados experimentais após o KKT (X) e ajuste do EEC (linha sólida) obtidos após CA de 12 h em solução salina para as amostras em os potenciais aplicados foram (V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}): -0,40, -0,60, -0,70 e -0,80 com aplicação do potencial da cronoamperometria: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$.



Fonte: Autor

Tabela 8 - Parâmetros dos ajustes dos diagramas de impedância com EEC para as amostras de CA em eu foram aplicados potenciais negativos, mas o mesmo dos cronoamperogramas. Os erros percentuais relativos às estimativas de cada elemento do circuito estão entre parênteses.

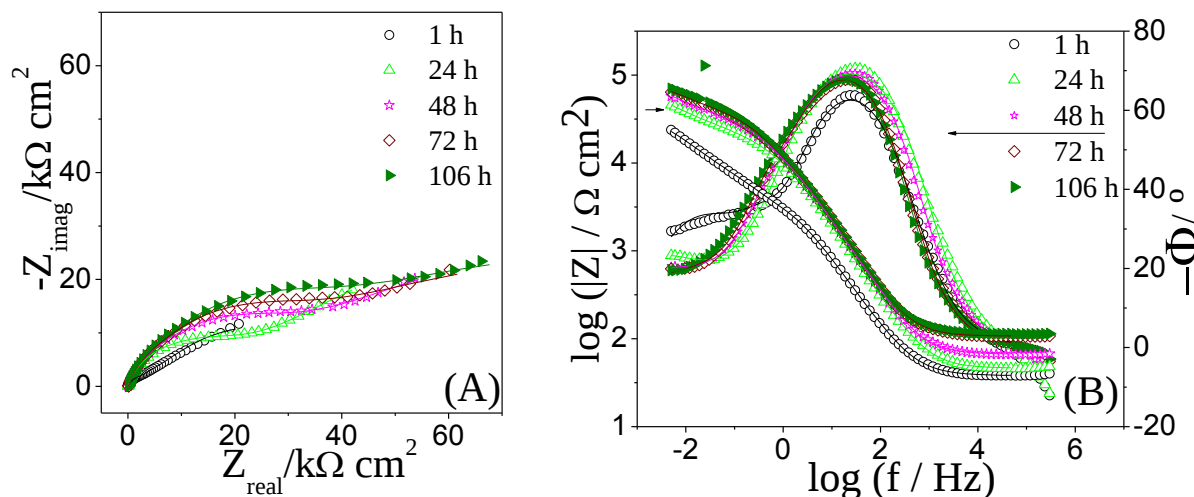
Cronoamperometria negativas aplicando potencial 12 h				
Amostra		CA -0,40V	CA -0,60V	CA -0,70V
Componente	R_s	144 (0,1)	188 (0,1)	220 (0,1)
	$CPE_{ox-T} / \text{mF cm}^{-2} \text{ s}^{(n_{ox}-1)}$	0,3 (1,0)	3,3 (1,8)	1,6 (0,7)
	n_{ox}	0,89 (0,3)	0,64 (0,9)	0,69 (0,4)
	$R_{ox} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	4,8 (17)	0,6 (7,4)	0,9 (2,1)
	$CPE_{DC} / \text{mF cm}^{-2}$	0,1 (5,5)	10 (23)	13 (12)
	n_{TC}	0,53 (5,0)	0,77 (8,8)	0,90 (7,3)
	$R_{TC} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	46 (10)	0,5 (15)	0,60 (19)
	$CPE_{DF-T} / \text{mF cm}^{-2} \text{ s}^{(n_{DF}-1)}$	2,0 (5,1)		
	n_{DF}	1,0		
	$R_{DF} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	24 (3,4)		
	$\chi^2 / 10^{-3}$	0,09	0,2	0,08

Fonte: Autor

5.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy) da calcopirita polida em função do tempo de imersão

A fig. 58 mostra os diagramas de impedância da calcopirita em solução A do meio T&K por até 106 h. Os diagramas de Nyquist (fig. 58A) mostraram um aumento do diâmetro do arco capacitivo com o tempo de imersão com valores de Z_{real} de 20 e 70 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ para 1 h e 106 h respectivamente. Para os diagramas de ângulo de fase, fig. 58B, observou-se uma constante de tempo bem definida em média frequência ($\approx 1 \text{ Hz}$), com valores máximos de ângulo de fase em torno de -70° . Em baixa frequência, o ensaio de EIS apresentou dispersão de pontos, principalmente nos tempos iniciais de imersão, sugerindo que o sistema ainda não estava estabilizado. No diagrama de Bode de $\log |Z|$, fig. 58B, os valores do módulo de impedância aumentaram com o aumento do tempo de imersão, variando entre 4,5 - 5,0.

Figura 58 - Diagramas de EIS da calcopirita em solução A do meio T&K aerada: (A) Nyquist; (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$.



Fonte: Autor

Os dados experimentais para calcopirita em solução A em função do tempo de imersão se ajustam ao EEC da figura 56B, com dois subconjuntos [CPE//R] em cascata. O primeiro subconjunto [CPE_{DL}//R_{TC}] está associado aos processos interfaciais: carregamento da dupla camada elétrica e resistência de transferência de carga. O segundo subconjunto [CPE_{DF}//R_{DF}] foi atribuído aos processos de difusão na superfície do mineral. Os valores dos parâmetros ajustados estão na tabela 9.

Para o processo interfacial observa-se que os valores de CPE-T e n para todos os tempos de imersão se mantiveram constante, com apenas um pequeno decréscimo no valor da capacitância entre 1 h e 24 horas. A resistência de transferência de carga, aumenta gradativamente entre 4,0 a 23 kΩ cm² para 1 h e 106 h respectivamente. Assim, os resultados mostram um aumento da resistência com o passar do tempo, provavelmente, provocado pela formação de uma fina camada de óxido. No subconjunto referente aos processos de difusão é possível observar uma diminuição da capacitância com o aumento do tempo de imersão, enquanto a resistência aumenta significativamente de 1 h para 24 h, seguido de um decréscimo entre os segundo e terceiro tempos de imersão, seguindo-se um aumento gradativo até o fim do experimento. Verifica-se, então, que com o passar do tempo de imersão, há um aumento da resistência da superfície do mineral.

Nos EIS obtidos após os ensaios de voltametria tanto para potenciais superiores como para potenciais inferiores ao E_{OCP}, os ajustes de EEC mostraram

que os valores de resistência nos diferentes subconjuntos foram inferiores aos obtidos para amostra não ensaiada ainda, exceção feita às amostras LSV 0,585 V e CA 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Nestes ensaios os valores de resistências foram superiores e em ambos os casos é possível observar que não houve a formação de filme na superfície do eletrodo. Então, em todos os ensaios eletroquímicos em que houve a formação de um filme sobre o mineral ocorreu à diminuição da resistência do material, indicando que os produtos formados sobre a calcopirita são menos refratários do que a própria calcopirita. O processo de difusão está relacionado ao transporte de íons de cobre e ferro a partir ou para a superfície do eletrodo e de oxigênio para a superfície.

Tabela 9 - Parâmetros dos ajustes dos diagramas de impedância com EEC para a calcopirita em solução A por diversos tempos de imersão. Os erros percentuais relativos às estimativas de cada elemento do circuito estão entre parênteses.

Calcopirita em solução A						
Componente	Hora	1 h	24 h	48 h	72 h	106 h
R_s		38 (0,5)	46 (0,6)	66 (0,4)	107 (0,4)	114 (0,5)
$CPE_{DC-T} / \mu F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{(n_{DC}-1)}$		41 (1,7)	16 (1,0)	14 (1,2)	13 (1,3)	14 (1,4)
n_{DC}		0,80 (0,3)	0,83 (0,2)	0,83 (0,2)	0,83 (0,3)	0,83 (0,3)
$R_{TC} / k\Omega \text{ cm}^2$		4,0 (3,7)	19 (1,7)	21 (2,8)	21 (3,4)	23 (3,7)
$CPE_{DF-T} / \mu F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{(n_{DF}-1)}$		223 (2,6)	138 (3,3)	67 (5,1)	49 (4,6)	45 (4,5)
n_{DF}		0,58 (3,1)	0,5	0,5	0,5	0,5
$R_{DF} / k\Omega \text{ cm}^2$		34 (8,7)	94 (8,6)	58 (4,2)	64 (2,6)	76 (2,4)
$\chi^2 / 10^{-3}$		0,9	1,1	1,0	1,0	1,1

Fonte: Autor

5.5 Absorção Atômica (AAS – Atomic Absorption Spectrometry)

Após os ensaios de voltametria linear, de voltametria cíclica de baixa velocidade, e cronoamperometria de 12 horas, foram feitas análises das soluções por espectrometria de absorção atômica (AAS) para determinar a concentração de cobre e ferro. Em alguns ensaios, houve o desprendimento de pó do mineral para a solução, então, para análise de espectrometria as soluções foram filtradas utilizando uma membrana de celulose de diâmetro de 0,22 μm . Todos os valores da

concentração de ferro e cobre estão em mmol L^{-1} , e também foram apresentadas as massas encontrada desses íons em mg, todos esses dados estão na tabela 10.

Entre todas as análises do eletrólito, os ensaios que apresentaram as maiores concentrações dos íons cobre e ferro foram os de CV de 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} até -1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Para o íon ferro o ensaio que iniciou com a varredura abaixo do E_{OCP} mostrou uma concentração duas vezes maior em relação a inicial em potenciais superiores ao E_{OCP} . Comparando os resultados de AAS com a caracterização da superfície é possível dizer que ensaio CV1C positiva tem uma menor concentração de cobre, pois a superfície do mineral após a voltametria cíclica mostrou grande quantidade de cobre e enxofre, já para o ensaio CV1C negativa a superfície mostrou apenas elevada quantidade de enxofre, indicando que nesse ensaio, o cobre pode ter ido para solução, o que foi confirmado pela análise da solução.

No ensaio de CV que foi de 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} com inversão até 0,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} mostrou a maior concentração de cobre na solução entre todos os ensaios, com uma concentração de $2,09 \text{ mmol L}^{-1}$, e para a concentração de ferro foi um pouco menor, $1,06 \text{ mmol L}^{-1}$. Essa elevada concentração de cobre no eletrólito pode estar associado ao potencial da varredura direta, em que se observaram os maiores valores de corrente anódica, e, provavelmente, nessa região de elevada corrente que houve a dissolução de cobre para a solução. Nos ensaios onde houve a aplicação dos potenciais de -0,20 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e 0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} por 20 minutos, a concentração de ferro foi maior no ensaio CV -0,20 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, enquanto que a concentração de cobre foi maior para o teste de CV 0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Estes resultados indicam que em potenciais mais positivos ocorre, preferencialmente, a dissolução de cobre, enquanto que em potenciais mais negativos, há a dissolução preferencial de ferro.

Nos ensaios de voltametria linear com a varredura para potenciais superiores ao E_{OCP} foi observado que quanto maior foi o potencial final de varredura maior foi a concentração de ferro e cobre. Também foi possível observar nas amostras em que os ensaios de EIS foram feitos aplicando o potencial final (indicados por E na frente da amostra) mostram uma maior concentração de ferro e cobre na solução, por exemplo, na LSV 0,85 V. Esse fato pode ser atribuído ao maior tempo de aplicação de potenciais mais elevados, onde há a dissolução dos íons para o eletrólito, pois

nos ensaios de EIS é possível considerar pelo menos mais umas 4 horas de experimento aplicando o potencial da LSV. Com estas análises pode se considerar que quanto maior o sobrepotencial positivo ou negativo maior a facilidade de dissolução de íons ferro e cobre, e uma maior preferência para a dissolução do íon Fe.

Em relação à voltametria linear em potenciais inferiores ao E_{OCP} , a concentração de ferro foi superior à de cobre em todos os ensaios eletroquímicos; as concentrações de cobre foram baixas; isso contribui para a hipótese de a maior dissolução de cobre e ferro nesses potenciais é o melhor resultado atribuído às imagens de microscopia eletrônica. Na comparação entre os ensaios de EIS aplicando potencial final da LSV e esperando o potencial estabilizar antes do ensaio, a concentração de ferro foi mais elevada quando foi aplicado o potencial final da LSV. Para o cobre o comportamento foi inverso, indicando que aplicar o potencial nos ensaios de EIS não ajuda na solubilização do íon cobre e provavelmente este íon fica depositado na superfície mineral, como mostrado nas imagens de SEM.

Para os ensaios de cronoamperometria observou-se sempre maior dissolução de cobre e ferro do que nos ensaios de voltametria linear. Em comparação entre os ensaios CA +0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e CA +0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} a razão entre as quantidades de cobre/ferro foi aproximadamente 370 vezes superior, isso indica que a dissolução de cobre do mineral para solução ocorre preferencialmente em potenciais $\geq 0,85$ V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

Para as cronoamperometrias aplicando potenciais negativos/ E_{OCP} foi observado que quanto mais negativo o potencial aplicado maior foi a concentração de ferro no eletrólito, entretanto, se forem comparados os valores das concentrações CAs negativas com as CAs positivas, quando há aplicação de potencial positivo tem-se concentrações mais elevadas. Para o íon cobre, os ensaios CAs negativas mostraram baixas concentrações do metal no eletrólito, o que mostra que potenciais negativos não favorecem a dissolução efetiva de cobre, como visto também nos ensaios de voltametria linear. Comparando os ensaios em que houve aplicação do potencial nos testes de EIS, com os testes em que esperou-se estabilizar o potencial em circuito aberto, os valores mais elevados de íons cobre e ferro em solução foram obtidos com aplicação do potencial da cronoamperometria.

Tabela 10 - Concentrações de ferro e cobre e as massas destes íons nas soluções após diferentes testes eletroquímicos: voltametria cíclica, voltametria linear e cronoamperometria.

Amostra	Conc. Fe / mmol L ⁻¹	m Fe / mg	Conc. Cu / mmol L ⁻¹	m Cu / mg
CV 1C positiva	1,33	5,94	0,05	0,25
CV 1C negativa	2,82	12,60	1,21	6,15
CV 1,0 V -0,0V	1,06	4,74	2,09	10,62
CV -0,20 V	0,54	2,40	0,015	0,076
CV 0,70 V	0,17	0,76	0,07	0,36
CV 2C agitando	0,14	0,63	0,0035	0,02
LSV 0,585 V	0,035	0,16	0,012	0,06
LSV 0,585 V E	0,04	0,18	0,0047	0,024
LSV 0,65 V	0,0067	0,03	0,0054	0,028
LSV 0,65 V E	0,05	0,22	0,054	0,27
LSV 0,85 V	0,20	0,90	0,16	0,82
LSV 0,85 V E	0,21	0,96	0,17	0,85
LSV 1,0 V	0,99	4,42	0,85	4,32
LSV 1,0 V 2 vez	0,06	0,28	0,05	0,26
LSV 1,0 V E	0,83	3,73	0,64	3,26
LSV -0,50 V	0,068	0,30	0,0047	0,024
LSV -0,50 V E	0,33	1,47	0,0027	0,014
LSV -0,80 V	0,22	0,97	0,02	0,10
LSV -0,80 V E	0,14	0,63	0,0035	0,018
CA 0,65 V	0,18	0,80	0,0022	0,01
CA 0,85 V	1,23	5,50	0,83	4,22
CA 1,0 V	1,03	4,6	1,22	6,2
CA -0,40 V	0,022	0,10	0,002	0,006
CA -0,40 V E	0,099	0,44	0,0095	0,048
CA -0,60 V	0,10	0,45	0,0010	0,005
CA -0,60 V E	0,13	0,59	0,0012	0,006
CA -0,70 V	0,13	0,59	0,0012	0,006
CA -0,70 V E	0,39	1,73	0,0006	0,003
CA -0,80 V	0,73	3,72	0,008	0,04
CA -0,80 V E	0,99	4,41	0,015	0,075

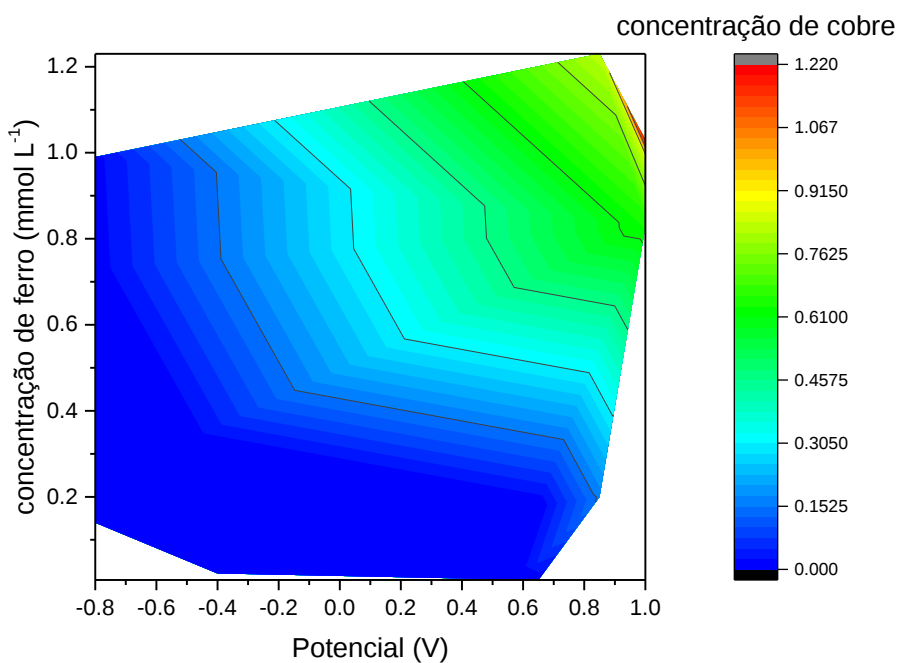
Fonte: Autor

Com o intuito de esclarecer quais regiões de potenciais produziram as maiores concentrações de ferro e cobre tanto no eletrólito, como na superfície, os resultados das análises de cobre e ferro foram colocados em gráficos de potencial *versus* concentração no eletrólito (fig. 59A) e na superfície (fig. 59B).

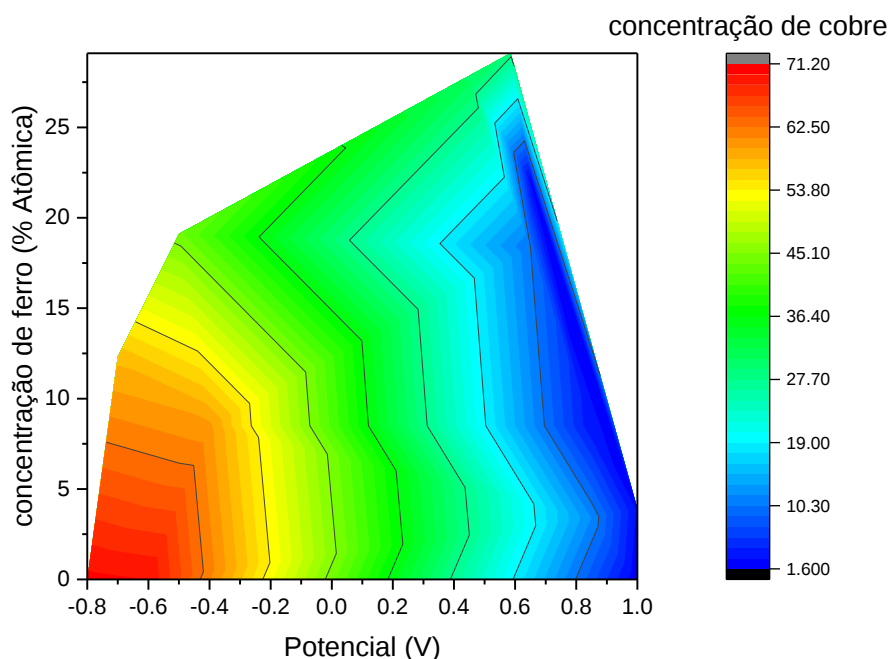
O mapa da figura 59A mostra elevada concentração de ferro tanto nas regiões de elevados potenciais positivos e negativos, enquanto, elevadas concentrações de cobre são observadas em potenciais superiores a +0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

Na superfície do mineral (fig. 59B), a concentração de ferro é pouca significativa tanto em potenciais positivos como negativos. A concentração de cobre aumenta para potenciais negativos, e é muito baixa em potenciais positivos. Da comparação das figuras conclui-se que as concentrações de ferro e cobre são inversamente proporcionais, quando há elevadas concentrações de um elemento no eletrólito sua concentração é muito baixa na superfície e vice-versa.

Figura 59 - Mapas das concentrações de ferro e cobre em função do potencial após os diferentes ensaios eletroquímicos: (A) no eletrólito; (B) na superfície.



(A)



(B)

Fonte: Autor

5.6 Difração de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos após os ensaios de voltametria linear e voltametria cíclica a velocidade de $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ (fig. 60) para as amostras: (A) CV1C positiva, (B) CV1C negativa, (C) CV até $1,0 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$ com inversão da varredura do potencial em $0,0 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{mol/L}}$, (D) LSV $0,65$, (E) LSV $1,0$, (F) LSV $-0,50$ e (G) LSV $-0,80$.

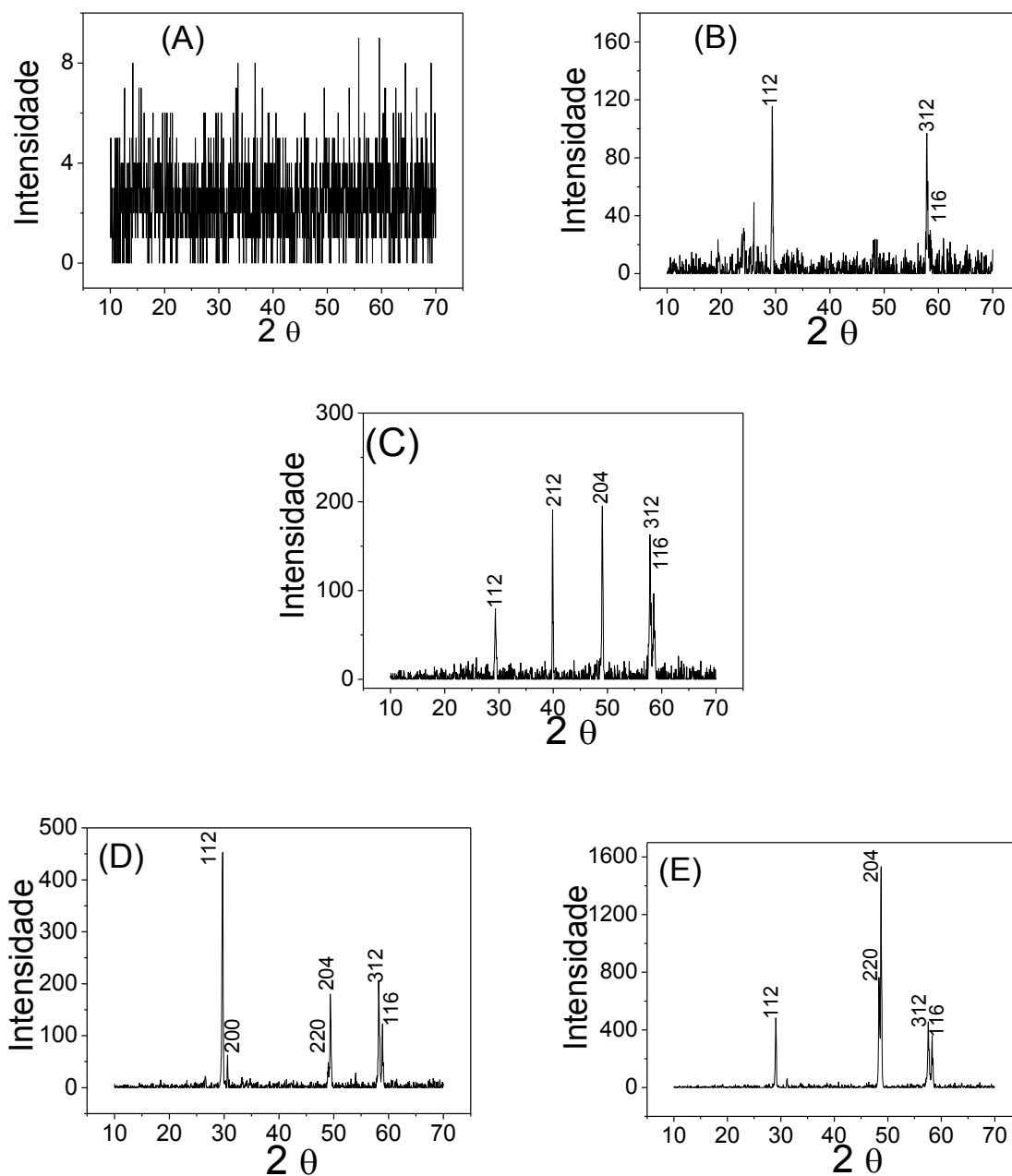
Os ensaios de CV de 1 ciclo completo, iniciado em potenciais superiores ao E_{OCP} , não apresentou nenhum pico no difratograma, indicando que após o teste eletroquímico o material depositado na superfície do mineral apresentou uma estrutura amorfa ou nanocristalina. A amostra iniciada em potencial inferior ao E_{OCP} , figura 60B, apresentou três picos, que pela busca na base de dados, mostraram que são característicos da calcopirita, um próximo a $2\theta = 29^\circ$, com os índices hkl na direção (112), e os outros dois ângulos próximos a 60° com os índices de hkl na orientação 312 e 116 respectivamente. No difratograma da figura 60C, observam-se os mesmos picos da figura 60B, e mais dois picos distintos, um pico característico de calcopirita, com $2\theta \approx 50^\circ$, com os índices de Miller em 204 e um pico característico

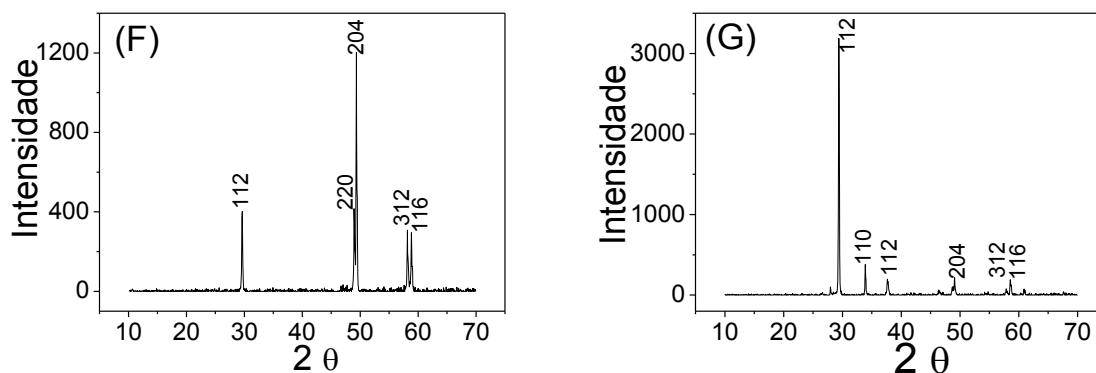
de calcocita (Cu_2S) próximo a 40° com orientação 212. Entretanto, não pode ser atribuído esse pico, com certeza, a uma fase de covelita na superfície mineral, pois o difratograma da base de dados tinha pelo menos mais 6 picos característicos da covelita, que não foram identificados na difração de raios X.

Nos difratogramas de voltametria linear, figs. 60D e 60E, foram observados todos os picos característicos da calcopirita, já mostrados nas difrações anteriores, apenas a amostra LSV 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} apresentou um pico de baixa intensidade, $2\theta = 31^\circ$, que pode ser atribuído a um composto instável de CuS_2 , que está na orientação 200, mas também não pode ser atribuído algo conclusivo sobre essa fase no mineral. Em relação às LSV em potenciais inferiores ao E_{OCP} , a amostra LVS -0,80 V, figura 60G, mostrou além dos picos característicos de calcopirita, um pico de baixa intensidade, próximo a 35° na orientação 110 dos índices de hkl, que foi encontrado na base de dados de um difratograma de covelita (CuS), entretanto, só houve o aparecimento deste pico em relação ao difratograma da base de dados da covelita, e assim não podendo se concluir de forma convincente, se há uma fase de covelita na superfície mineral.

Esses resultados não eram esperados, pois se esperava encontrar diferentes picos com a deposição de materiais com a aplicação de diferentes potenciais. Isso pode ser explicado também imaginando que os filmes são muito finos e a radiação de raios X penetrou nas camadas mais internas das amostras e assim os picos característicos são da calcopirita. Além dos picos que não são característicos, que podem ter sido atribuídos a alguma fase formada na superfície não são conclusivos, pois apenas um pico característico foi encontrado, os demais não foram detectados nos difratogramas. Desta forma, os dados de raios X não são conclusivos.

Figura 60 - Difratoimetrias de raios X de diferentes amostras após os ensaios eletroquímicos: (A) CV1C positiva, (B) CV1C negativa, (C) CV1,0-0,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, (D) LSV 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, (E) LSV 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, (F) LSV -0,50 V e (G) LSV -0,80 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.





Fonte: Autor

5.7 Interpretações dos processos eletroquímicos na calcopirita

Neste tópico são discutidas as prováveis reações que ocorrem na região de cada pico de corrente observado nos ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica, linear e nas medidas potencioestáticas. Para isso utilizaram-se os resultados dos ensaios eletroquímicos, da caracterização morfológica do mineral, as concentrações de cobre e ferro em solução e na superfície do mineral após as medidas eletroquímicas e as equações de reações propostas na literatura (ZHAO et al., 2015a; ZHAO et al., 2015b e referências neles citadas). Para facilitar a atribuição dos processos envolvidos na oxidação e redução do mineral foi apresentada a tabela 11, a qual mostra os principais resultados referentes à composição da superfície e às concentrações de ferro e cobre na solução. Essas propostas nem sempre são comprovadas devido a necessidade de se estabelecer os estados de oxidação dos componentes dos filmes formados na superfície do eletrodo.

Entre 0,10 e 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} não são observados picos de corrente anódica e catódica, e o E_{OCP} é $\approx +0,25$ V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, indicando que nenhum processo de oxidação ou redução ocorre significativamente nesta região, exceto, a dissolução de filme fino de óxido formado espontaneamente ao ar ou em solução, conforme detectado por EDS antes do ensaio eletroquímico (fig. 3). Esse resultado está de acordo com os trabalhos de Crundwell (1988; 2013), que atribuem esta resposta ao caráter semicondutor do tipo n da calcopirita (CRUNDWEL, 1988; CRUNDWELL, 2013).

Em sobrepotenciais positivos ($E > E_{OCP}$) não se observou modificação da superfície do eletrodo até +0,585 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, no entanto, foram detectados

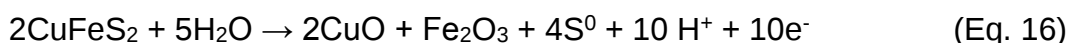
ferro e cobre na solução, e não se verificou a formação de filme na superfície do mineral. A análise da superfície mostra a presença de ferro, cobre e enxofre em proporções semelhantes, $\approx 30\%$ cada, enquanto que teor de oxigênio foi ao redor de 7% (tabela 11).

Quando o potencial foi até 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} foi detectado menor quantidade de íons no eletrólito, e na superfície ocorre a formação de um fosfato, provavelmente de ferro (EDS, fig. 36B). A significativa diminuição de cobre e enxofre na superfície (tabela 11) se deve provavelmente a cobertura de parte da superfície pelo fosfato de ferro. No experimento de pulso em 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (CA) foi observado menor quantidade de precipitado de fosfato de ferro na superfície da calcopirita e maior quantidade de ferro em solução. A formação de precipitados na superfície do eletrodo diminui a eficiência de dissolução da calcopirita. A presença de fósforo na superfície foi observada também na amostra original, fig. 3, que apresentou uma fase rica em fósforo, enquanto a outra é rica em calcopirita. É possível também que seja incorporada à superfície fosfato proveniente da solução, na forma de precipitados de ferro. Os resultados sugerem também que os precipitados localizados sobre a superfície da calcopirita reduzem significativamente a detecção de cobre e enxofre na superfície e cobre na solução.

Nos ensaios até 0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} observou-se enriquecimento da superfície de enxofre em detrimento de fósforo, cobre e ferro, e o teor de oxigênio foi da ordem de 20% com pequena quantidade de silício na superfície. Por outro lado, o teor de cobre e ferro em solução aumentou significativamente, principalmente o de cobre. Esses resultados sugerem a dissolução da calcopirita na forma de polissulfetos deficientes em metais e enxofre elementar de acordo com a equação 15 (ZHAO et al., 2015a; ZHAO et al., 2015b e referências neles citadas).

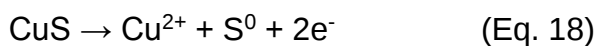


O teor de oxigênio observado na superfície se justifica pela reação 16.

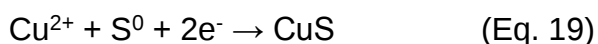


Na medida CA 0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} aumentou significativamente a concentração de enxofre, o ferro e cobre em solução, devido, principalmente ao tempo de eletrólise. Com o aumento do potencial a +1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, tanto na varredura linear, quanto na cronoamperometria os teores de ferro e cobre em solução foram elevados, indicando a dissolução da calcopirita e ausência de passivação nesses potenciais. A concentração de enxofre na superfície aumentou para 75 e 80%, indicando claramente a formação de enxofre elementar, juntamente com um pouco de óxidos metálicos. Foi observado também a liberação de gás, com odor característico de H₂S.

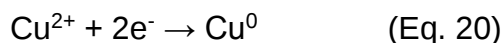
Sobre a equação 15, ocorre a oxidação da calcopirita, formando compostos intermediários não estequiométricos. Esse comportamento ocorre com mais intensidade nos ensaios de voltametria e cronoamperometria de 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Já na equação 18, mostra-se a oxidação da covelita; esse processo ocorre mais facilmente em potenciais superiores a 0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Para a equação 16, onde ocorre a oxidação da calcopirita em óxidos de cobre e ferro, pode ser mais efetiva na região inferior a 0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, onde há maior presença de oxigênio na superfície da calcopirita. Nos trabalhos citados por Zhao et al. (2015a), é reportado que essa reação resulta na formação de uma camada passiva na superfície da calcopirita, sendo uma barreira física para a baixa difusão dos íons férrico para a solução. Entretanto, os resultados dos ensaios de voltametria e principalmente de cronoamperometria de 12 horas descartam a formação de um filme passivo na superfície da calcopirita, uma vez que a dissolução do mineral continua, provavelmente através dos poros da camada de enxofre.



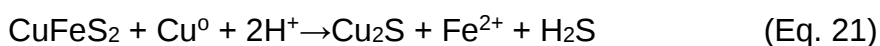
Ao se inverter o sentido da varredura do potencial em $E \geq 0,65 \text{ V}$, o pico I (ao redor de 0,1 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}) é observado, porém o mesmo não se verifica quando a varredura se inicia a partir do E_{OCP} no sentido de potenciais negativos. Isso sugere fortemente uma reação entre a superfície do eletrodo (contendo enxofre) e espécies em solução (no caso cobre), conforme a equação 19:



Nesta região de potenciais pode ocorrer a redução de Cu^{2+} para Cu^0 (equação 20). Curiosamente, não se observou um pico de corrente correspondente ao par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (equação 17) em solução, que seria esperado em potencial superior a 0,1 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

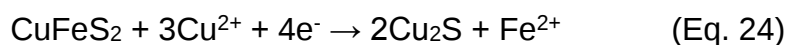
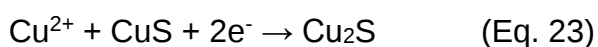


Porém, se cobre metálico forma-se é possível outra reação com calcopirita, pois o cobre funciona como redutor do mineral de acordo com a equação 21 (AHMADI et al., 2011)



Para potenciais inferiores a 0,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, os voltamogramas são idênticos se iniciados no E_{OCP} no sentido de potenciais negativos ou se houve a oxidação da calcopirita e se procede na varredura inversa.

Os ensaios de voltametria e cronoamperometria até -0,70V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, apresentaram uma pequena corrente catódica, e a análise da superfície mostrou um enriquecimento em cobre e grande quantidade de enxofre. Nesta região de potenciais podem ocorrer várias reações, como por exemplo, a formação da bornita (Eq. 22), de covelita (Eq. 19) ou de calcocita (Eq. 23 e 24). A covelita é um sulfeto cuproso, cuja a fórmula provável é $\text{Cu}_3^+\text{S}_2^{2-}\text{S}^-$ (LI et al., 2013).



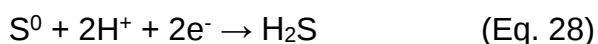
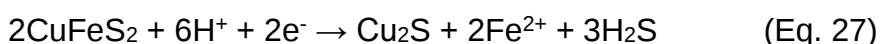
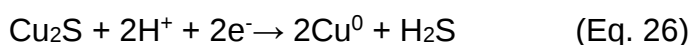
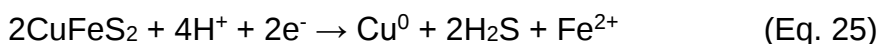
O pico II (-0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}), tem sua intensidade aumentada no segundo ciclo, sugerindo o acúmulo de compostos intermediários na superfície do eletrodo.

Os picos IV e V estão relacionados entre si, ou seja, o pico V só aparece quando há formação do pico IV. Com base nas análises de EDS nos ensaios de voltametria e cronoamperometria em potenciais inferiores a -0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} e na tabela 11, nesta região a concentração de Cu na superfície é elevada (aproximadamente 70 %), enquanto a de enxofre está ao redor de 20 %, e quanto

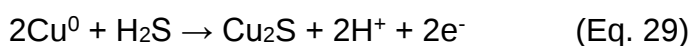
mais negativo o potencial, maior foi a quantidade de cobre encontrado na superfície. Já o ferro foi encontrado apenas em uma microanálise na superfície, e sua maior concentração está dissolvido no eletrólito.

A concentração de Cu em solução encontrada foi muito baixa em todos os ensaios eletroquímicos, sugerindo a formação de cobre elementar e sulfetos de cobre na superfície do eletrodo, podendo ser bornita, calcocita e, especialmente, covelita, por apresentar concentrações equivalentes de cobre e enxofre. Nesses ensaios, principalmente em baixa velocidade de varredura, do potencial, se detecta um odor característico, provavelmente devido à evolução de gás H₂S.

Com estes resultados nos diferentes ensaios eletroquímicos, há várias possíveis maneiras de ocorrer a redução do pico IV, a primeira a redução direta da calcopirita em Cu⁰, onde há participação do ferro como produto final (equação 25). Ou a mais provável, pela região em que está localizado o pico IV, a redução da calcocita em Cu⁰, na qual não ocorre a participação do ferro na reação (equação 26). Este pico pode ser atribuído a uma redução sucessiva da calcopirita em calcocita, além disso, formando gás sulfídrico e Fe²⁺ no eletrólito (equação 27), detectado na concentração do eletrólito por AAS. Também é possível ocorrer a redução de enxofre elementar a H₂S (equação 28).

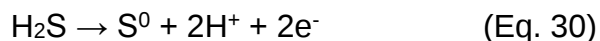


O pico V deve estar associada com a reação inversa da equação 25, formando calcocita e H⁺ em solução (equação 29).



Para os picos anódicos VI e VII não há evidência clara de possíveis reações correspondentes, uma vez que não foram feitos ensaios a potencial constante nessa região de potenciais. No entanto, tais picos têm sido atribuído a reações de oxidação do ácido sulfídrico em enxofre elementar (equação 30) (ZHAO et al., 2015a; ZHAO

et al., 2015b e referências neles citadas). O pico VII pode ser atribuído a oxidação da calcopirita a covelita e enxofre elementar, com liberação de ferro II, segundo a equação 31. Isso está de acordo com Crundwell (1988) que propõe que primeiramente ocorre a quebra de ligação entre o Fe-S, ocorrendo à solubilização dos íons ferro e a formação de covelita como produto da reação (CRUNDWELL, 1988).



Aqui se sugere que a formação de covelita só é possível nesses potenciais (0,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}, pico VIII) se a superfície da calcopirita for modificada durante o processo de redução, de modo, a alterar as propriedades semicondutoras da calcopirita, pois caso contrário, a calcopirita seria facilmente oxidada.

A respeito do pico IX, este é um pico complexo, pois há mais de um pico sobreposto nesta região. Mas segundo Zhao et al. (2015a) este pico é proveniente da oxidação de sulfeto de cobre, no caso a calcocita, em sulfetos de cobre não estequiométricos e Cu(II) (equação 32), provavelmente dissolvidos em solução. Estes dados são coerentes ao se observar que após essa faixa de potencial ($E > 0,60 \text{ V}$) as concentrações de cobre em solução aumentam (tabela 11). A espécie Cu_xS tem sido atribuída às seguintes espécies de cobre, $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,60}\text{S}$ e CuS (ZHAO et al., 2015a; ZHAO et al., 2015b e referências neles citadas) .

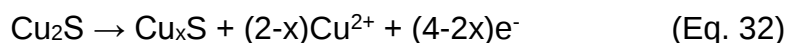


Tabela 11 - Diferentes ensaios eletroquímicos na mesma faixa de potencial, com composição atômica da superfície em cada ensaio e concentração de ferro e cobre da solução.

		COMPOSIÇÃO								
		SUPERFÍCIE / %ATÔMICA							SOLUÇÃO / mmol L ⁻¹	
TESTE ELETROQUÍMICO	POTENCIAL (E)	Fe	Cu	S	P	O	C	Si	Fe	Cu
CA 0,45 V	0,45 V	27,4	30,7	41,9					-	-
LSV 0,585 V	0,585 V	29,1	28,4	34,7		7,4	0,4		0,035	0,012
LSV 0,65 V	0,65 V	22,2	2,6	11,1	11,8	52,3			0,0067	0,0054
CA 0,65 V		18,4	10,3	1,9	14,2	65,5			0,18	0,0022
LSV 0,85 V	0,85 V	8,5	3,3	65	0,8	21		1,4	0,20	0,16
CA 0,85 V		3,4	11,7	70,9		14			1,23	0,83
LSV 1,0 V	1,0 V		1,7	79		19,3			0,99	0,85
CA 1,0 V		3,9	2,8	80,4		12,9			1,03	1,22
LSV -0,50 V	-0,50 V	19,1	44,1	32,3		4,5			0,068	0,0047
CA -0,40 V	-0,40 V	8,5	60	31,5					0,022	0,002
CA -0,60 V	-0,60 V		69,7	26,5		3,8			0,10	0,001
CA -0,70 V	-0,70 V	12,3	57,7	17,2		12,8			0,13	0,0012
LSV -0,80 V	-0,80 V		71,1	26		2,9			0,22	0,02
CA -0,80 V			69,4	21,7		8,9			0,73	0,008

Fonte: Autor

A tabela 12 apresenta as equações para as reações químicas sugeridas na interpretação dos resultados eletroquímicos associadas aos principais picos de corrente observado nos voltamogramas cíclicos.

Tabela 12 - Equações químicas sugeridas com base nos resultados desta dissertação e na literatura.

PICO	REAÇÃO	E / V/Ag AgCl KCl _{3mol/L}
E > 0,85	$\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z} + x\text{Cu}^{2+} + y\text{Fe}^{2+} + z\text{S}^0 + 2(x+y)\text{e}^-$	E ≥ +0,85
	$2\text{CuFeS}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{S}^0 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	
	$\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}^0 + 2\text{e}^-$	
	$\text{CuS}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$	
I	$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CuS}$	+0,074
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	
II	$\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{Fe}^{2+}$	-0,574
	$\text{Cu}^{2+} + \text{CuS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$	
	$\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}^{2+}$	
IV	$2\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{2+}$	-0,939
	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{S}$	
	$2\text{CuFeS}_2 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{S}$	
	$\text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	
V	$2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,417
VI	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,177
VII	$\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{CuS} + \text{S}^0 + \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,088
IX	$\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_x\text{S} + (2-x)\text{Cu}^{2+} + (4-2x)\text{e}^-$	+0,326

Fonte: (ZHAO et al., 2015a; ZHAO et al., 2015b e referências neles citadas)

6 CONCLUSÕES

Os diferentes testes eletroquímicos permitiram descrever qualitativamente o comportamento eletroquímico da calcopirita em solução salina ácida utilizada em biolixiviação e com o suporte da análise estrutural, morfológica do mineral e dos resultados quantitativos de cobre e ferro em solução possibilitaram sugerir possíveis reações do mineral segundo o intervalo de potencial de trabalho.

A voltametria cíclica mostrou pelo menos 17 picos de corrente ocorrem no intervalo de potencial entre +1,5 V e -1,5 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. A presença do pico I depende da oxidação do mineral em regiões de potenciais superiores a 0,70 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, para a voltametria iniciada no sentido positivo de potencial, foi observada uma superfície rica em sulfeto de cobre, provavelmente de covelita ou calcocita, já para voltametria iniciada em potencial negativo, a superfície apresentou uma camada rica em enxofre. A análise da solução detectou maior concentração de íons ferro e cobre na solução para o CV iniciado em potencial inferior ao E_{OCP}.

Nas voltametrias lineares de velocidade 0,01 mV s⁻¹ só houve deposição de filme para potenciais superiores a 0,65 V e para potenciais superiores ao potencial de circuito aberto. Em potenciais superiores a 0,85 V foi encontrada elevada concentração de enxofre na superfície do mineral e de íons de ferro e cobre no eletrólito.

Nas voltametrias lineares iniciando em potenciais menores do que o potencial de circuito aberto mostraram-se picos de baixa intensidade. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura e análise da superfície por dispersão de energia de raios X encontrou-se grande quantidade de cobre, indicando que em potenciais abaixo de -0,50 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} há a redução do cobre e sulfetos de cobre (covelita, calcocita e bornita) na superfície da calcopirita.

Medidas de cronoamperometria de 12 h mostraram que até 0,45 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} não há formação de produtos sólidos sobre a calcopirita e que em potencial de 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} ocorreu a diminuição da corrente com o tempo. Quando o potencial era 0,85 V ou 1,0 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} houve uma diminuição de corrente nos tempos curtos seguida de aumento da corrente até o final do ensaio eletroquímico. Não houve formação de camada passiva para potenciais superiores a 0,85 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}.

Nas cronoamperometrias aplicando-se potenciais negativos, os resultados mostraram que quanto mais negativo era o potencial aplicado, maior era a corrente catódica. A análise morfológica após os testes eletroquímicos mostrou que quanto mais negativo era o potencial aplicado, maior era a concentração de cobre metálico na superfície mineral.

Nos ensaios de EIS verificou-se que quanto mais elevado era o potencial quer positivo ou negativo, menor era o Z_{real} , indicando menor resistência à decomposição do material, independente da técnica eletroquímica utilizada.

Ferro é solubilizado tanto para potenciais mais positivos como mais negativos em relação ao potencial em circuito aberto, e a dissolução da calcopirita se inicia pela dissolução do ferro. O aumento da concentração de cobre na solução é mais efetivo em potenciais superiores a 0,65 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L}. Em potenciais negativos a concentração de cobre em solução foi bem menor do que em potenciais positivos, sugerindo a formação de cobre metálico e sulfetos de cobre.

Os resultados indicam que a dissolução da calcopirita pode ser mais efetiva quando o primeiro passo é sua redução, seguida da aplicação de potenciais positivos em relação ao de circuito aberto.

REFERÊNCIAS

- ACRES, R. G.; HARMER, S. L.; BEATTIE, D. A. Synchrotron XPS studies of solution exposed chalcopryrite, bornite, and heterogeneous chalcopryrite with bornite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, n. 1/2, p. 43-51, Feb. 2010.
- AHMADI, A.; SCHAFFIE, M.; PETERSEN, J.; SCHIPPERS, A.; RANJBAR, M. Conventional and electrochemical bioleaching of chalcopryrite concentrates by moderately thermophilic bacteria at high pulp density. **Hydrometallurgy**, v. 106, n. 1/2, p. 84-92, Feb. 2011.
- ARENA, F. A.; SUEGAMA, P. H.; BEVILAQUA, D.; SANTOS, A. L. A. dos; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Simulating the main stages of chalcopryrite leaching and bioleaching in ferrous ions solution: an electrochemical impedance study with a modified carbon paste electrode. **Minerals Engineering**, v. 92, p. 229-241, Mar. 2016.
- BENEDETTI, A. V.; ANDREATTA, F.; PAUSSA, L.; BEVILAQUA, D.; FEDRIZZI, L. Study of local electrochemical behavior of Cu-containing minerals by means of electrochemical micro-cell. In: SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH, 10th, 2012, Maragogi. **Resumo Expandido...** Maragogi: Comunic Eventos, 2012. v. 1. p. 1-3. 1 CD-ROM.
- BEVILAQUA, D.; GARCIA, O.; TUOVINEN O. H. Oxidative dissolution of bornite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 1, p. 101-106, Jan. 2010.
- BEVILAQUA, D.; ACCIARI, H. A.; ARENA, F. A.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; TREMILOSI FILHO, G.; GARCIA JÚNIOR, O. Utilization of electrochemical impedance spectroscopy for monitoring bornite (Cu_5FeS_4) oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 3, p. 254-262, Feb. 2009.
- BEVILAQUA, D.; LAHTI, H.; SUEGAMA, P. H.; GARCIA JÚNIOR, O.; BENEDETTI, A. V.; PUHAKKA, J. A.; TUOVINEN, O. H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopryrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 1-13, June 2013.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. Cyclic voltammetry and linear sweep techniques. In: _____. **Electrochemistry**: principles, methods and applications. New York: Oxford University Press, 1993. Chap. 9, p. 175-180.
- BRIERLEY, C. L.; BRIERLEY, J. A. Progress in bioleaching: part B: applications of microbial processes by the minerals industries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, n. 17, p. 7543-7552, Sept. 2013.
- CAI, M.; PARK, S. M. Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 12, p. 3895-3902, May 1996.

CAMEIRO, M. F. C.; LEAO, V. A. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. **Hydrometallurgy**, v. 87, n. 3/4, p. 73-82, July 2007.

CHOI, W. K.; TORMA, A. E.; OHLINE, R. W.; GHALI, E. Electrochemical aspects of zinc-sulfide leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 33, n. 1/2, p. 137-152, June 1993.

CÓRDOBA, E. M.; MUÑOZ, J. A.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: general aspects. **Hydrometallurgy**, v. 93, n. 3/4, p. 81-87, Aug. 2008.

CRUNDWELL, F. K. The dissolution and leaching of minerals mechanisms, myths and misunderstandings. **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 132-148, July 2013.

CRUNDWELL, F. K. The influence of the electronic-structure of solids on the anodic-dissolution and leaching of semiconducting sulfide minerals. **Hydrometallurgy**, v. 21, n. 2, p. 155-190, Dec. 1988.

CRUNDWELL, F. K. The semiconductor mechanism of dissolution and the pseudo-passivation of chalcopyrite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 54, n. 3, p. 279-288, July 2015.

DE LEVIE, R. Electrochemical response of porous and rough electrodes. In: ALKIRE, R. C.; KOLB, D. M. (Ed.). **Advances in electrochemistry and electrochemical engineering**. New York: Wiley-Interscience, 1967. v. 6, p. 329-397.

DE LEVIE, R. Fractals and rough electrodes. **Journal Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 281, n. 1/2, p. 1-21, Nov. 1990.

DE LEVIE, R. On impedance measurements: the determination of the double layer capacitance in the presence of an electrode reaction. **Electrochimica Acta**, v. 10, n. 4, p. 395-402, July 1965.

DELFINO, F. A. A. **Estudo eletroquímico da bio-dissolução da calcopirita na presença de íons ferrosos**. 2015. 119 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário mineral brasileiro, principais substâncias metálicas**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-mineral-estadual/dnpm_amb_2016_metalicos>. Acesso em: 31 out. 2016.

ELSHERIEF, A. E. The influence of cathodic reduction, Fe^{2+} and Cu^{2+} ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 4, p. 215-223, Apr. 2002.

EHRLICH, H. L. Beginnings of rational bioleaching and highlights in the development of biohydrometallurgy: a brief history. **The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection**, v. 4, n. 2, p. 102-112, Jan. 2004.

FLETCHER, S.; HALLIDAY, C. S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWLN, T.; NELSON, G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 159, n. 2, p. 267-285, Dec. 1983.

GERISCHER, H.; MINDT, W. The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction. **Electrochimica Acta**, v. 13, p. 1329-1341, Aug. 1968.

GHAHREMANINEZHAD, A.; DIXON, D. G.; ASSELIN, E. Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS_2) dissolution in sulfuric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 97-112, Jan. 2013.

GOMEZ, C.; FIGUEROA, M.; MUÑOZ, J.; BLAZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A. Electrochemistry of chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, v. 43, n. 1/3, p. 331-344, Nov. 1996.

HIROYOSHI, N.; KITAGAWA, H.; TSUNEKAWA, M. Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, v. 91, n. 1/4, p. 144-149, Mar. 2008.

HIROYOSHI, N.; ARAI, M.; MIKI, H.; TSUNEKAWA, M.; HIRAJIMA, T. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, v. 63, n. 3, p. 257-267, Mar. 2002.

HOLLIDAY, R. I.; RICHMOND, W. R. An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 288, n. 1/2, p. 83-98, Aug. 1990.

HORTA, D. G. **Influência da adição da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans* e de íons Cl^- na dissolução da calcopirita (CuFeS_2)**. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

JAYARAJ, B.; DESAI, V. H.; LEE, C. K.; SOHN, Y. H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous ZrO_2 -8 wt.% Y_2O_3 and thermally grown oxide on nickel aluminide. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 372, n. 1/2, p. 278-286, May 2004.

JORCIN, J. B.; ORAZEM, M. E.; PEBERE, N.; TRIBOLLET, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8/9, p. 1473-1479, Jan. 2006.

KHOSHKHOO, M.; DOPSON, M.; SHCHUKAREV, A.; SANDSTROM, A. Chalcopyrite leaching and bioleaching: an X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) investigation on the nature of hindered dissolution. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 220-227, Oct. 2014.

KLAUBER, C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. **International Journal of Mineral Processing**, v. 86, n. 1/4, p. 1-17, Mar. 2008.

KLAUBER, C.; PARKER, A.; VAN BRONSWIJK, W.; WATLING, H. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. **International Journal of Mineral Processing**, v. 62, n. 1/4, p. 65-94, May 2001.

KOCH, D. F. A. Electrochemistry of sulfide minerals. In: BOCKRIS, J. O. M. (Ed.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1975. Chap. 4, p. 211-237.

LI, Y.; KAWASHIMA, N.; LI, J.; CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 197/198, p. 1-32, Sept. 2013.

LIDDICOAT, J.; DREISINGER, D. Chloride leaching of chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, v. 89, n. 3/4, p. 323-331, Dec. 2007.

LIU, Q. Y.; LI, H. P. A comparison of the electrochemical behaviors of pyrite and chalcopyrite in a NaCl solution at room temperature and under differential stress. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 9, p. 691-697, Aug. 2010.

LU, Z. Y.; JEFFREY, M. I.; LAWSON, F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. **Hydrometallurgy**, v. 56, n. 2, p. 189-202, June 2000.

LU, Z. Y.; JEFFREY, M. I.; LAWSON, F. An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. **Hydrometallurgy**, v. 56, n. 2, p. 145-155, June 2000.

LUNDSTROM, M.; AROMAA, J.; FORSEN, O.; HYVARINEN, I.; BARKER, M. H. Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution. **Hydrometallurgy**, v. 77, n. 1/2, p. 89-95, Apr. 2005.

MacDONALD, D. D. Applications of electrochemical impedance spectroscopy in electrochemistry and corrosion science. In: VARMA, R.; SELMAN, J.R (Ed.). **In techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes**. New York: John Wiley & Sons, 1991. p. 515-580.

MAJUSTE, D. **Oxidação de calcopirita**: investigação do mecanismo eletroquímico via difração de raios-X ex situ e in situ usando radiação síncrotron e quantificação do efeito galvânico da associação com pirita. 2011. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

MAJUSTE, D.; CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASARE, K.; DANTAS, M. S. S.; MAGALHAES-PANIAGO, R. Electrochemical dissolution of chalcopyrite: detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. **Hydrometallurgy**, v. 111, p. 114-123, Jan. 2012.

MIKHLIN, Y. L.; TOMASHEVICH, Y. V.; ASANOV, I. P.; OKOTRUB, A. V.; VARNEK, V. A.; VYALIKH, D. V. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite (CuFeS_2) reacted in acidic solutions. **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1/4, p. 395-409, Mar. 2004.

MOREIRA, A. H.; BENEDETTI, A. V.; CABOT, P. L.; SUMODJO, P. T. A. Electrochemical behaviour of copper electrode in concentrated sulfuric acid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 7, p. 981-987, Oct. 1993.

NAKAZAWA, H.; FUJISAWA, H.; SATO, H. Effect of activated carbon on the bioleaching of chalcopyrite concentrate. **International Journal of Mineral Processing**, v. 55, n. 2, p. 87-94, Dec. 1998.

NAVA, D.; GONZALEZ, I. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 25, p. 5295-5303, July 2006.

NOEL, M.; VASU, K. I. Charge transfer kinetics and diffusion. In: _____. **Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry**. New Delhi: Oxford & IBH Publishing, 1990. v. 1, chap. 4, p. 158-196.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Hoboken: New Jersey: John Wiley & Sons, c2008. 523 p.

PARKER, A. J.; PAUL, R. L.; POWER, G. P. Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 118, p. 305-316, Feb. 1981.

PARKER, A. J.; KLAUBER, C.; KOUGIANOS, A.; WATLING, H. R.; VAN BRONSWIJK, W. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, v. 71, n. 1/2, p. 265-276, Oct. 2003.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of electrochemical deposition**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 373 p.

PETERS, E. The electrochemistry of sulphide minerals. In: BOCKRIS, J. O'M.; RAND, D. A. J.; WELCH, B. J. (Ed.). **Trends in electrochemistry**. New York: Plenum Press, c1977. p. 267-290.

QIN, W. Q.; YANG, C. R.; LAI, S. S.; WANG, J.; LIU, K.; ZHANG, B. Bioleaching of chalcopyrite by moderately thermophilic microorganisms. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 200-208, Feb. 2013.

SASAKI, K.; TAKATSUGI, K.; TUOVINEN, O. H. Spectroscopic analysis of the bioleaching of chalcopyrite by *Acidithiobacillus caldus*. **Hydrometallurgy**, v. 127, p. 116-120, Oct. 2012.

SASAKI, K.; NAKAMUTA, Y.; HIRAJIMA, T.; TUOVINEN, O. H. Raman characterization of secondary minerals formed during chalcopyrite leaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 95, n. 1/2, p. 153-158, Jan. 2009.

SHIERS, D. W.; RALPH, D. E.; WATLING, H. R. The effects of nitrate on substrate utilisation by some iron(II)- and sulfur-oxidising *Bacteria* and *Archaea*. **Hydrometallurgy**, v. 150, p. 259-268, Dec. 2014.

SKROBIAN, M.; HAVLIK, T.; UKASIK, A. Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution. **Hydrometallurgy**, v. 77, n. 1/2, p. 109-114, Apr. 2005.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. Racine: PairOdocs, 1994. 139 p.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable numbers, and comparison with C-14-fixation and iron oxidation as measures of growth. **Archiv für Mikrobiologie**, v. 88, n. 4, p. 285-298, 1973.

WARREN, G. W.; WADSWORTH, M. E.; ELRAGHY, S. M. Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid-solutions. **Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy**, v. 13, n. 4, p. 571-579, Feb. 1982.

WATLING, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides: a review. **Hydrometallurgy**, v. 84, n. 1/2, p. 81-108, Oct. 2006.

YIN, Q.; KELSALL, G. H.; VAUGHAN, D. J.; ENGLAND, K. E. R. Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite (CuFeS_2). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 6, p. 1091-1100, Mar. 1995.

YIN, Q.; VAUGHAN, D. J.; ENGLAND, K. E. R.; KELSALL, G. H.; BRANDON, N. P. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2) in alkaline solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 8, p. 2945-2951, Aug. 2000.

ZHAO, H.; HU, M. H.; LI, Y. N.; ZHU, S.; QIN, W. Q.; QIU, G. Z.; WANG, J. Comparison of electrochemical dissolution of chalcopyrite and bornite in acid culture medium. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 1, p. 303-313, Jan. 2015a.

ZHAO, H.; WANG, J.; QIN, W.; HU, M.; ZHU, S.; QIU, G. Electrochemical dissolution process of chalcopyrite in the presence of mesophilic microorganisms. **Minerals Engineering**, v. 71, p. 159-169, Feb. 2015b.