

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 27/10/2018.

**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 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 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 chalcopyrite (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 chalcopyrite 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 chalcopyrite 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: Chalcopyrite. 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 eu 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.

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.; OHLIN, 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.