

FABIANA ANTONIA ARENA DELFINO

**ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DA BIO-
DISSOLUÇÃO DA CALCOPIRITA NA PRESENÇA DE ÍONS
FERROSOS**

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

Orientador: Prof.Dr.Assis Vicente Benedetti

Co-orientadora: Profa. Dra.Denise Bevilaqua

Araraquara

2015

DADOS CURRICULARES

Nome: Fabiana Antonia Arena Delfino

Nascimento: 12/06/1983

Telefones: 16- 981650234, 16-997349070, 16-34614403, 16- 33019775

e-mail: fantoniaarena@gmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2008 – 2010: Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil

Título: Estudos físico-químicos e de lixiviação de calcopirita (CuFeS_2) por *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Ano de obtenção: 2010

Apoio financeiro: CAPES e Companhia Vale

2003 – 2007: Graduação em Bacharel Em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil

Título: Comportamento químico e eletroquímico da calcopirita (CuFeS_2) na presença de *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Orientador: Oswaldo Garcia Júnior

Apoio financeiro: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

EXPERIÊNCIA NO EXTERIOR

2008-2009: Pontificia Universidad Católica de Valparaiso - PUCV

Projeto de intercâmbio realizado no Chile, país de grande destaque no que se refere à atividade de mineração de cobre, foco principal da dissertação de mestrado. Durante o projeto foram realizados estudos com biorreatores para biolixiviação de calcopirita na presença de íons cloreto.

EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

2013-2015: Escola Maria Imaculada

Professora no Ensino Fundamental II e Ensino Médio nas disciplinas Química, Física e Matemática.

ATIVIDADES DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

2006 – 2007: Atuação no cargo de diretora presidente da EMPRODEQ-Júnior, empresa júnior na área de química, sem fins lucrativos, com a finalidade de buscar parceria junto às empresas privadas. Através disso, era possível promover o intercâmbio entre o ambiente acadêmico e as empresas que apresentavam questões a serem resolvidas que englobavam várias áreas do conhecimento químico.

2004 - 2006: Gerência e posterior diretoria do departamento de recursos humanos atuando no recrutamento e coordenação dos alunos de graduação que tinham interesse em intermediar os mais variados projetos entre a universidade e as empresas privadas, englobando as esferas jurídicas, financeiras e administrativas inerentes a cada projeto.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. BEVILAQUA, Denise, ACCIARI, Heloísa Andrea, ARENA, Fabiana Antonia, BENEDETTI, Assis Vicente, FUGIVARA, Cecílio Sadao, Tremiliosi-Filho, Germano, GARCIA JÚNIOR, Oswaldo Utilization of electrochemical impedance spectroscopy for monitoring bornite (Cu_5FeS_4) oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, v.22, p.254 - 262, 2009.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. ARENA, Fabiana Antonia, BENEDETTI, Assis Vicente, ACCIARI, Heloísa Andrea, BEVILAQUA, Denise, HORTA, Daniela Gomes, GARCIA JÚNIOR, Oswaldo “ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DOS SULFETOS METÁLICOS BORNITA, CALCOPIRITA E COVELITA” In: SBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

2. ARENA, Fabiana Antonia, GARCIA JÚNIOR, Oswaldo, BENEDETTI, Assis Vicente, BEVILAQUA, Denise, ACCIARI, Heloísa Andrea, HORTA, Daniela Gomes ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA BORNITA (Cu_5FeS_4) UTILIZANDO-SE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO (CPE)” In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007, Águas de Lindóia.

3. ARENA, Fabiana Antonia, GARCIA JÚNIOR, Oswaldo, BEVILAQUA, Denise, ACCIARI, Heloísa Andrea, HORTA, Daniela Gomes “STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF BORNITE (Cu_5FeS_4) USING A CARBON PASTE ELECTRODE (CPE)” In: Hydrocopper 2007, Viña del Mar, Chile.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. 20th International Biohydrometallurgy Symposium-IBS 2013. Apresentação do trabalho “Evaluation of the electrochemical behavior of carbon paste electrode (CPE) with chalcopyrite (CuFeS_2) in different concentrations of ferrous ions”.

2. XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013. Apresentação oral do trabalho “Evaluation of the electrochemical behavior of carbon paste electrode (CPE) with chalcopyrite (CuFeS_2) in the presence of ferrous ions”.

3. XIX Congreso de la SIBAE y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 2010. Apresentação Oral do trabalho “Electrochemical study of residues of bioleaching stirring flasks experiments with chalcopyrite in the presence of chloride ions”.

4. 2^a Escola de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: aplicação em dispositivos nanoestruturados, 2010.

5. Workshop sobre Biossensores: Receptores e Transdutores, 2009.

6. Curso Internacional Intensivo de Geomicrobiologia em depósitos minerais, operações de biolixiviação e gestão de resíduos de atividades de mineração, 2008.

7. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007. Apresentação de Poster / Painel do trabalho “ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA BORNITA (Cu_5FeS_4) UTILIZANDO-SE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO (CPE)”.

8. II Encontro das Empresas Juniores da UNESP com a PROEX, 2007.

9. Empreendedorismo, 2006. (Oficina)

10. II Dia do Químico, 2006. (Encontro)

11. Marketing Pessoal, 2006. (Oficina)
12. IV Workshop de Empresas Juniores, 2006.
13. Curso de Treinamento do Programa Corel Draw, 2006. (Oficina)
14. Tópicos Especiais: Mineralogia de Processos de Biooxidação e Biolixiviação de Sulfetos Metálicos, 2006.
15. III TEJ (Treinamento Empresarial Júnior): Planejamento de Vida, 2005.
16. IV TEJ (Treinamento Empresarial Júnior): Gestão de Qualidade, 2005.
17. I Comemoração do Dia do Químico, 2005. (Encontro)
18. Consultoria em Empresas Juniores, 2005.
19. - Terceiro Encontro das Empresas Juniores da UNESP realizado nos dias 5, 6 e 7/11/2004.
20. Curso Tools - MS Project Microsoft, 2004.

IDIOMAS

Espanhol: Compreende, Fala, Escreve e Lê Bem.

Inglês: Compreende, Fala, Escreve e Lê Razoavelmente.

Folha de aprovação

*Dedico essa tese ao meu pai Aparecido Antonio Arena
que sempre foi o grande incentivador do meu desenvolvimento profissional
com seu exemplo de bom caráter, disciplina e perseverança.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde e todas as condições para bem realizar esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti pela oportunidade e, principalmente, orientação nas horas mais complicadas.

A Profa. Dra. Denise Bevilaqua pela orientação, confiança e por compartilhar comigo momentos alegres e difíceis com o grande coração de sempre.

Aos meus pais e as meus irmãos, Antonio Carlos (*in memoriam*), Luciana e Fátima por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu marido e companheiro Davi pela dedicação e incentivo ao longo desse trabalho.

As minhas sobrinhas Júlia, Gabriela, Ana Luisa, Natália e Talita por todo apoio.

A grande amiga Ana Laura pela oportunidade de compartilhar de sua presença sincera e admirável em minha vida.

As amigas Jose e Gabriela pelo apoio e companheirismo de todas as horas.

As minhas amigas Dina e Jéssica Helena pelos bons momentos vividos no Chile que se eternizaram e mantem nossa amizade.

As minhas grandes companheiras de muitas horas Fernanda Carbinatto, Carolina João e Márcia Oyafuso.

A minha amiga de infância Fernanda Mucio de Melo que sempre foi para mim um exemplo de ternura e força.

Ao meu padrinho e amigo Paulo pelo carinho de todas as horas

Ao Denis por ser sempre um exemplo de profissionalismo e carisma.

A funcionária Marli do posto FAPESP por todo o auxílio em momentos decisivos.

Aos colegas do GEMAT (Grupo de Eletroquímica e Materiais) Adriano, Rodrigo, Fabíola, Alan, Jéssica e Marcos pelo auxílio de sempre.

As funcionárias da pós-graduação Paula, Wenny e Célia pela atenção e respeito de sempre. A ex-funcionária Maria Helena (Físico-Química) pela dedicação maternal.

A Capes/PROEX (Código 33004030072P8 no período de agosto de 2012 a agosto de 2013) e a FAPESP (Proc. 2010/13089-1 setembro de 2010 a setembro de 2011) pelo apoio financeiro.

"Um pouco de ciência nos afasta de Deus.

Muito, nos aproxima"

RESUMO

No presente trabalho é apresentado um estudo eletroquímico utilizando eletrodo de pasta de carbono com calcopirita (CuFeS_2) contendo 50% em massa do mineral (tamanho de partícula $< 38 \mu\text{m}$) e grafite (tamanho de partícula: $20 \mu\text{m}$) em solução salina ácida (pH 1,8) naturalmente aerada na ausência e presença de diferentes concentrações de íons ferrosos para avaliar a influência desses íons na resposta eletroquímica do sulfeto mineral na presença e ausência da bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. O potencial de circuito aberto (E_{OC}) foi lido antes de cada medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os ensaios de EIS foram realizados em diferentes tempos até 97 horas com eletrodo estático ou rotatório (1500 rpm). Alguns ensaios foram feitos aplicando potencial constante durante 4 horas seguidas de medidas de EIS. A análise qualitativa dos diagramas de impedância mostra duas constantes de tempo atribuídas ao processo de transferência de carga e de difusão, que podem ser alteradas pela presença de óxidos na superfície do mineral ou modificações da superfície da calcopirita produzidas durante o ensaio. A resposta com eletrodo rotatório mostrou menores arcos capacitivos do que na ausência de rotação sugerindo que o transporte de massa diminui a resistência de transferência de carga. Porém, nestes experimentos o arco capacitivo sempre aumentou com o tempo indicando possível modificação da superfície da calcopirita. A presença de bactéria juntamente com íons ferrosos elevou E_{OC} e indicou a formação de um filme/biofilme na superfície do eletrodo, o qual não alterou significativamente o diâmetro do arco capacitivo, indicando que tais modificações não passivaram a superfície do eletrodo. Para uma análise quantitativa dos resultados obtidos com eletrodo estático foram sugeridos diferentes circuitos elétricos equivalentes (EEC) com arranjos de duas ou três constantes de tempo que foram associadas ao processo de transferência de carga envolvendo calcopirita, oxigênio ou íons de ferro, a presença de um filme multicomponente e / ou a transferência de massa por difusão. A presença desses filmes é sugerida também com base em resultados de resíduos de lixiviação, obtidos no grupo em condições idênticas, onde na presença de íons ferrosos foram detectados enxofre e jarosita, enquanto que apenas a jarosita foi detectada nos resíduos de biolixiviação.

Palavras-chave: potencial redox, biolixiviação, calcopirita e EIS.

ABSTRACT

We present an electrochemical study using carbon paste electrode modified with chalcopryrite (CuFeS_2) containing 50 wt% of the mineral (particle size $< 38 \mu\text{m}$) and graphite (particle size $\cong 20 \mu\text{m}$) in salt acid solutions (pH 1.8) naturally aerated with different ferrous ions concentrations to evaluate the influence of these ions on the electrochemical behavior of the mineral sulfide in the absence and presence of the bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. The open circuit potential was read before each measuring electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The impedance tests were performed at different times up to 97 hours with static or rotating electrode (1500 rpm) by applying EOC. Some tests were performed by applying constant potential for 4 hours followed by EIS measurements. The qualitative analysis of the impedance diagrams show two time constants assigned to charge transfer and diffusion processes, which may be modified by the presence of oxides on the surface of the mineral or by chalcopryrite surface modifications produced during the test. The response with rotating disc electrode showed smaller capacitive arc than with static electrode suggesting that the mass transport decreases the charge transfer resistance. However, in these experiments the capacitive arc always increased with time indicating a possible modification of the surface of chalcopryrite. The presence of bacteria along with ferrous ions raised EOC and indicated the formation of a film / biofilm on the electrode surface, which did not significantly alter the diameter of the capacitive arc, showing that the modification did not passivate the electrode surface. For a quantitative analysis of the results obtained with a static electrode different equivalent electrical circuits (EEC) with two or three time constants have been suggested various, which were associated with the charge transfer process involving chalcopryrite, oxygen or iron ions, the presence of a multicomponent film and / or mass transfer by diffusion. The presence of these films is also suggested based on the results of the analysis of leaching residue, obtained in the group under the same conditions: in the presence of ferrous ions both jarosite and sulfur were detected, whereas only jarosite was detected in the bioleaching residue.

Keywords: redox potential, chalcopryrite, bioleaching and EIS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de blocos para um processo típico de biolixiviação em pilhas para extração de cobre.

Figura 2 - Imagem de uma pilha na Mina Spence em Antofagasta (Chile).

Figura 3 – Imagens dos catodos de cobre obtidos após os processos de extração na Mina Spence em Antofagasta (Chile).

Figura 4 - Diagrama esquemático do mecanismo de interação entre o EPS e cátions metálicos.

Figura 5 - Esquema do mecanismo do tiosulfato **(A)** e do polissulfeto **(B)** na biolixiviação dos sulfetos metálicos. MS-sulfeto metálico; M^{2+} -íon metálico; $S_2O_3^{2-}$ tiosulfato; S_n^{2-} polissulfeto; S_8 enxofre elementar; *A.f.*, *A.t.* reações enzimáticas promovidas por *At. ferrooxidans* e *At. thiooxidans*.

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura da célula unitária da calcopirita. S: esferas cinzas maiores; Fe: esferas cinzas menores e Cu: esferas pretas.

Figura 7 - Difratoograma de raios X da amostra de calcopirita original. Símbolo C: calcopirita. A barra lateral indica a intensidade dos picos e os números acima da identificação dos picos, mostram a distância “d” (em Ångstrons) característica de cada fase cristalina.

Figura 8 - **A:** Micrografia SEM do pó de calcopirita; **B:** Destaque para uma dessas regiões e EDS da superfície da partícula nº 1.

Figura 9 - Metodologia experimental para preparo do eletrodo de trabalho.

Figura 10 - Potencial em circuito aberto (E_{OC}) vs. tempo para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina ácida naturalmente aerada e estática.

Figura 11 - **(A)** Diagramas de impedância no plano complexo e **(B)** diagramas de Bode ângulo de fase e módulo de impedância vs. frequência para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina naturalmente aerada.

Figura 12 - Gráfico de potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato ferroso

Figura 13 - Gráficos de impedância para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos: **(A)** no plano complexo; **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase.

Figura 14 - Gráfico de potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina contendo $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato ferroso.

Figura 15 - (A) Eletrodo de pasta de carbono em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons Fe^{2+} , (B) esquema da superfície do eletrodo, (C) superfície do eletrodo sem precipitados e (D) superfície do eletrodo com precipitados.

Figura 16 - Gráficos de impedância para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina com adição $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos: (A) plano complexo e (B) gráficos de Bode módulo de impedância e ângulo de fase.

Figura 17 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina.

Figura 18 - Gráficos de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina: (A) no plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida); (B) Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência; (C e D) EEC utilizados para ajuste dos dados de impedância antes e depois de $\sim 43 \text{ h}$.

Figura 19 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo rotatório (1500 rpm) de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina.

Figura 20 - Gráficos para eletrodo rotatório (1500 rpm) de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina: (A) no plano complexo e (B) gráficos de Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.

Figura 21 - Gráfico para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com imposição de potencial $0,276 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(sat)}$ durante 4 horas: (A) no plano complexo e (B) gráficos de Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.

Figura 22 - Gráfico de Bode ângulo de fase para eletrodo de pasta de carb modificado com calcopirita em solução salina com imposição de potencial $- 0,350 \text{ V}$.

Figura 23 - Gráfico de corrente em função do tempo para imposição de potenc $0,350 \text{ V}$.

Figura 24 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo estático de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

Figura 25 - Gráficos de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos: (A) plano complexo experimentais (símbolos) e ajustados (linhas sólidas) e (B) Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência. (C) EEC utilizado no ajuste dos dados.

Figura 26 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo rotatório de pasta de carbono modificado com calcopirita (1500 rpm) em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

Figura 27 - Gráficos de impedância para eletrodo rotatório de pasta de carbono modificado com calcopirita (1500 rpm) em solução salina contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$: **(A)** plano complexo e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase.

Figura 28 - Gráfico de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com imposição de potencial $0,264 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$: **(A)** plano complexo com ampliação na região de altas frequências e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.

Figura 29 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo estático de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos. .

Figura 30 - Gráficos para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos: **(A)** plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida) e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.

Figura 31: Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo rotatório (1500 rpm) de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

Figura 32 - Gráficos para eletrodo rotatório de pasta de carbono modificado com calcopirita (1500 rpm) em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos: **(A)** plano complexo e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.

Figura 33 - Gráficos de impedância para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,100$ ou $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos após cerca de 100 horas de ensaio seguido de lavagem da superfície com solução salina ácida no plano complexo e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase.

Figura 34 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina ácida na presença da bactéria *At. ferrooxidans*.

Figura 35 - Gráfico de impedância para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina ácida na presença da bactéria *At. ferrooxidans*: **(A)** plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida) e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência **(C)**: Circuito elétrico equivalente utilizado para ajuste dos dados experimentais.

Figura 36 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina ácida contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos na presença da bactéria *At. ferrooxidans*.

Figura 37 - Gráficos de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ na presença da bactéria *At. ferrooxidans*. **(A)** plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida) e **(B)** Bode e ângulo de fase em função da frequência **(C)**: EEC utilizado para ajuste dos dados.

Figura 38 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina ácida contendo $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos na presença da bactéria *At. ferrooxidans*.

Figura 39 - Gráficos de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ na presença da bactéria *At. ferrooxidans*: **(A)** plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida) e **(B)** Bode e ângulo de fase em função da frequência.

Figura 40 - **(A)** Gráficos de impedância no plano complexo e **(B)** $|Z|$ e $-\phi$ em função de f obtidos após 82 h para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em: solução salina (■), solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos (■), solução salina com imposição de $0,276 \text{ V}$ (■) e $0,264 \text{ V}$ (■).

Figura 41 - **(A)** Gráficos de impedância no plano complexo experimental e **(B)** $|Z|$ e $-\phi$ em função de f obtidos após 82 h para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita: estático (■) e rotatório (■) em solução salina; estático (■) e rotatório (■) em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos; estático (■) e rotatório (■) solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

Figura 42 - **(A)** Gráficos do plano complexo experimental e **(B)** $|Z|$ e $-\phi$ em função de f obtidos após 82 h para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita: abiótico (■) e biótico (■) em solução salina; abiótico (■) e biótico (■) em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos; abiótico (■) e biótico (■) solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos

Figura 43 - XRD do resíduo sólido do processo de lixiviação (processo abiótico) na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos depois de 100 dias.

Figura 44 - Imagem de SEM com o respectivo EDS para amostra de lixiviação submetida à presença de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos em solução salina por 100 dias.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações comerciais dos processos de biolixiviação em pilhas para extração de cobre a partir de minerais secundários.

Tabela 2 - Microrganismos classificados de acordo com a temperatura ótima de crescimento.

Tabela 3 - Alterações na superfície da calcopirita para diferentes níveis de oxigênio e tempos de aeração.

Tabela 4 - Percentagem em massa dos elementos encontrados na microanálise de nove partículas representativas da amostra de pó de calcopirita.

Tabela 5 - Parâmetros dos elementos dos EEC obtidos para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina.

Tabela 6 - Parâmetros de ajuste obtidos para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita imerso em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

Tabela 7 - Parâmetros de ajuste obtidos para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita imerso em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

Tabela 8 - Parâmetros de ajuste para os dados obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina na presença de *At. ferrooxidans* sem e com adição de $0,100$ ou $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

Tabela 9 - Parâmetros de ajuste para os dados obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina na presença de *At. ferrooxidans* sem e com adição de $0,100$ ou $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

SUMÁRIO

I INTRODUÇÃO.....	18
II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
II.1BIOMINERAÇÃO.....	20
II.2 MICRORGANISMOS ENVOLVIDOS NOS PROCESSOS DE BIOMINERAÇÃO.....	24
II.3 CALCOPIRITA.....	30
II.4. A ELETROQUÍMICA NO ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DE CALCOPIRITA.....	33
III OBJETIVOS.....	39
IV MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
IV.1 MATERIAL DE PARTIDA.....	40
IV.2 METODOLOGIA.....	43
IV.2.1 Biolixiviação.....	43
IV.2.2 Ensaios eletroquímicos.....	44
V RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
V.1 ENSAIOS COM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO SEM CALCOPIRITA.....	49
V.2 ENSAIOS COM EPC-CALCOPIRITA EM SOLUÇÃO SALINA ÁCIDA.....	58
V.3 ENSAIOS COM EPC-CALCOPIRITA NA PRESENÇA DE ÍONS FERROSOS.....	73
V.4 ENSAIOS COM EPC-CALCOPIRITA NA PRESENÇA DA BACTÉRIA <i>At.</i> <i>ferrooxidans</i> NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE ÍONS FERROSOS.....	95
V.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O EFEITO DA ROTAÇÃO DO ELETRODO, IMPOSIÇÃO DO POTENCIAL E PRESENÇA DA BACTÉRIA.....	106
V.6 ENSAIOS NÃO ELETROQUÍMICOS.....	111
VI. CONCLUSÕES.....	114
VII. REFERÊNCIAS.....	116

I. INTRODUÇÃO

O cobre é um metal com muitas aplicações econômicas importantes, sendo utilizado principalmente em geradores e cabos elétricos, na construção civil e na fabricação de veículos. Por tais aplicações, o consumo de cobre tem sido associado ao índice de crescimento econômico dos países ricos que, inclusive, possuem políticas públicas voltadas à garantia do fornecimento adequado e eficiente de cobre. Essas medidas procuram garantir a sustentação das metas de desenvolvimento em longo prazo idealizadas por tais países.¹

As grandes reservas de cobre estão concentradas no Chile, maior produtor mundial desse metal. Entretanto, os processos de extração convencionais utilizados para extração do cobre exigem elevada quantidade de energia, causam muitos prejuízos ambientais e, principalmente, danos à saúde devido à produção de águas ácidas, material particulado e gases poluentes. As perigosas e insalubres condições de trabalho nesses ambientes, aliadas à baixa remuneração, têm sido motivo de diversas manifestações trabalhistas naquele país.² Existe ainda como agravante o fato de considerável parte das reservas chilenas estarem localizadas em regiões remotas, exigindo consumo ainda maior de energia e o desenvolvimento de tecnologias de extração cada vez mais sofisticadas e caras.

Essa situação não é uma particularidade chilena e, portanto, a busca de alternativas aos processos convencionais tem sido cada vez mais importante em uma escala global. Dentre essas alternativas, merece destaque a biolixiviação que consiste na recuperação de metais a partir de espécies minerais mediante a ação de bactérias e/ou arqueias. Tais 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*, capaz de sobreviver em meios ácidos com elevadas concentrações de metais e oxidar compostos reduzidos de enxofre ou íons ferrosos para retirada dos elétrons necessários ao seu metabolismo.

A biolixiviação apresenta inúmeras vantagens em relação às técnicas convencionais, tais como simplicidade e baixo custo dos equipamentos, possibilidade de extração de metais a partir de minérios de baixo teor (0,25 a 1%), baixo gasto energético e menor impacto ambiental.³

Entretanto, a biolixiviação apresenta como desvantagens as baixas velocidades de reação e produtividade, necessidade de terrenos extensos e, principalmente, a inadequação ao tratamento de sulfetos primários em escala economicamente viável. Como os sulfetos primários são as fontes mais abundantes da natureza, é crescente o desafio científico e tecnológico na busca de melhorias nos processos de biolixiviação para recuperação de metais a partir desse tipo de fonte.³

A calcopirita (CuFeS_2) é um sulfeto primário e também a maior reserva natural de cobre. Porém, devido à elevada refratariedade, ainda não é comercialmente viável a extração de cobre a partir dessa fonte por processos de biolixiviação. Os motivos dessa refratariedade ainda são controversos na literatura, mas acredita-se que durante a oxidação da calcopirita são formadas camadas superficiais que impedem a continuidade do processo de recuperação do cobre. Dentro desse contexto, a busca de estratégias para a melhoria do rendimento nos processos de biolixiviação é cada vez mais intensa, sugerindo-se como alternativas os consórcios bacterianos, agentes catalíticos (principalmente íons cloreto), utilização de calcopirita com maior porcentagem de pirita, controle do potencial da solução lixiviante, dentre outros. Todas essas estratégias procuram impedir, minimizar ou alterar as propriedades das possíveis camadas formadas durante o processo de oxidação da calcopirita.

A presente tese apresenta um estudo que utiliza o controle químico ou eletroquímico do potencial dos meios lixiviantes como uma alternativa para o estudo eletroquímico da calcopirita e a melhoria dos processos de recuperação de cobre. Tal estratégia é fundamentada no fato de que a oxidação bacteriana dos íons ferrosos gera um aumento do potencial redox do sistema devida à formação de íons férricos. Porém, esse aumento facilita a formação de precipitados na superfície da calcopirita que poderiam impedir a continuidade do processo. Portanto, o controle do potencial poderia evitar ou minimizar precipitações, facilitando o processo de extração do cobre. O que se propõe é estudar a influência dos íons ferrosos na resposta eletroquímica da calcopirita na presença e ausência de bactéria empregando eletrodos de pasta de carbono modificados com calcopirita.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. BIOMINERAÇÃO

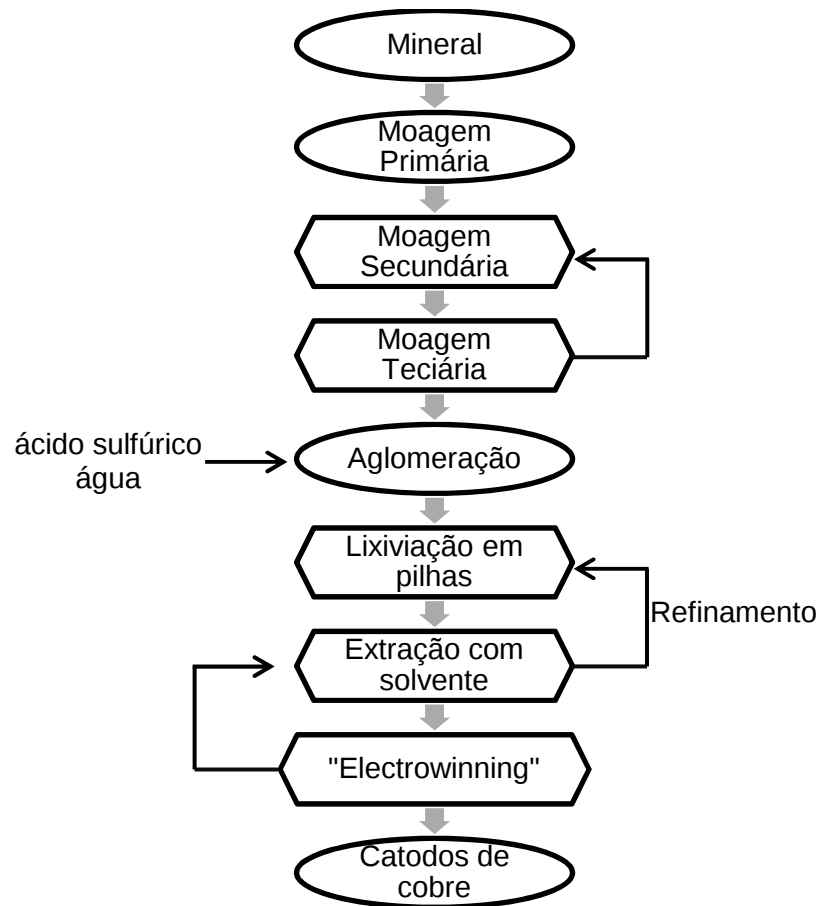
Biomineração é um termo geral utilizado para definir processos de extração de metais mediante a ação de bactérias, englobando as técnicas de biolixiviação e biooxidação. No caso da biooxidação, as bactérias atuam no sentido de melhorar o acesso ao metal de interesse que está ocluído na fonte. Subsequentemente, o metal pode ser extraído mais facilmente por técnicas convencionais.³

No caso da biolixiviação, de interesse para essa tese, os cátions metálicos são extraídos a partir do mineral mediante processos de oxidação bacteriana e, em seguida, imobilizados por processos de complexação.

A biolixiviação é uma tecnologia cada vez mais empregada em escala industrial devido à possibilidade de extração de metais a partir de matrizes altamente complexas ou de minerais com baixo teor de metal. Essas potencialidades da técnica são importantes para a atual realidade de esgotamento das fontes e de problemas ambientais e trabalhistas ocasionados pelos processos convencionais de extração. Atualmente, teores de metal de 0,25 a 1% já são considerados suficientes para tornar o processo de extração economicamente rentável. Os processos de biolixiviação podem ser realizados utilizando-se duas modalidades principais, sendo essas, tanques agitados e pilhas. A primeira consiste em tanques contendo o mineral de interesse, em granulometria da ordem de 100 μm , submetido a condições operacionais otimizadas e controladas para o desenvolvimento dos microrganismos, tais como oxigenação, disponibilidade de gás carbônico, pH, Eh (potencial redox da solução), fluxo de nutrientes e velocidade de agitação. No segundo caso, o mineral de interesse é empilhado em uma base impermeabilizada e submetido à drenagem com solução ácida, permitindo assim o desenvolvimento das bactérias seguido da recuperação do metal de interesse.⁴

No caso dos processos de extração de cobre, a biolixiviação em pilhas é a mais utilizada uma vez que os tanques agitados seriam economicamente inviáveis para a extração desse metal. O processo típico de biolixiviação em pilhas para extração de cobre pode ser representado pelo diagrama da **Figura 1**.

Figura 1 - Diagrama de blocos para um processo típico de biolixiviação em pilhas para extração de cobre.



Fonte: Acevedo et al.⁵, modificado pelo autor.

As pilhas originalmente possuíam dimensões de 100 a 300 m de comprimento por 3 a 6 m de altura, mas, recentemente, as plantas de biolixiviação podem alcançar até 4000 m de comprimento.⁶ Abaixo, **Figura 2**, a imagem de uma pilha da Mina Spence localizada na região de Antofagasta (Chile).

Figura 2 - Imagem de uma pilha na Mina Spence em Antofagasta (Chile)



Fonte: Foto tirada pelo autor.

A pilha é montada com o mineral de interesse a uma granulometria próxima de 0,5 polegada após as moagens primária, secundária e terciária. É importante enfatizar que as moagens secundária e terciária são realizadas repetidamente até que seja atingida a granulometria adequada. Em seguida, o mineral é compactado através do processo de aglomeração, passando então à etapa de percolação por ácido sulfúrico e água. Conforme dito anteriormente, essa solução ácida propicia o desenvolvimento de diversos microrganismos, principalmente bactérias e arqueias, que são capazes de promover a oxidação do sulfeto mineral e permitir a recuperação do metal de interesse. O licor lixiviado é purificado e concentrado através dos processos de extração com solvente, sendo que ao final do processo a solução é reaproveitada. O cobre é recuperado por via eletrolítica resultando nos catodos de cobre (**Figura 3**).⁷

Figura 3 – Imagens dos catodos de cobre obtidos após os processos de extração na Mina Spence em Antofagasta (Chile).



Fonte: Foto tirada pelo autor.

Diversos fatores operacionais são controlados na tentativa de garantir a viabilidade econômica das pilhas comerciais, dentre eles o tipo de mineral a ser processado e o tamanho das partículas. Além do mais, por se tratar de um processo envolvendo bactérias, parâmetros como pH, temperatura, Eh, disponibilidade de oxigênio e disponibilidade de gás carbônico também são rigorosamente controlados na tentativa de garantir a atividade dos microrganismos envolvidos no processo.

Conforme dito anteriormente, o Chile é o país de maior destaque no cenário de extração de cobre, sendo que as principais plantas de biolixiviação em pilhas estão localizadas nesse país, conforme mostrado na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Aplicações comerciais dos processos de biolixiviação em pilhas para extração de cobre a partir de minerais secundários.

PLANTA	PERÍODO DE OPERAÇÃO
Lo Aguirre, Chile	1982-2001
Cerro Colorado, Chile	1993-presente
Quebrada Blanca, Chile	1994-presente
La Escondida, Chile	2006-presente
Andacollo, Chile	1996-presente
Dos Amigos, Chile	1996-presente
Ivan-Zar, Chile	1994-presente
Zaldivar, Chile	1998-presente
Cerro Verde, Peru	1998-presente
Gunpowder's Mammoth, Australia	1991-presente
Mt. Leyson, Australia	1992-1997
Girilambone, Australia	1993-2004
Equatorial Tonopah, USA	2001-2002
S&K Copper, Myanmar	1998-presente

Fonte: Gentina e Acevedo⁷, modificada pelo autor.

II.2. MICRORGANISMOS ENVOLVIDOS NOS PROCESSOS DE BIOMINERAÇÃO

Os microrganismos envolvidos nos processos de biomineração possuem características comuns muito importantes para desempenhar a função de solubilização de sulfetos minerais, principalmente relacionadas às baixas exigências nutricionais e à elevada tolerância a altas concentrações de metais e ácidos.⁴

A variedade de microrganismos envolvidos nos processos de biolixiviação é marcante conforme pode ser visto na **Tabela 2** que mostra alguns exemplos desses microrganismos, classificados de acordo com a temperatura ótima de crescimento

em três grupos: até 40°C mesofílicos, entre 40-55°C termofílicos moderados e no intervalo entre 55-80°C termofílicos extremos.⁷

Tabela 2 - Microrganismos classificados de acordo com a temperatura ótima de crescimento.

GRUPO	MICROORGANISMO
Mesófilos (20 - 40°C)	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> <i>Ferroplasma acidiphilum</i>
Termófilos moderados (40 - 55°C)	<i>Sulfobacillus acidophilus</i> <i>S. termosulfidooxidans</i> <i>Acidithiobacillus caldus</i> <i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>
Termófilos extremos (archaea) (55 - 85°C)	<i>Sulfolobus</i> -like archaea <i>Sulfolobus metallicus</i> <i>Acidianus brierleyi</i>

Fonte: Gentina e Acevedo⁷, modificada pelo autor.

A variedade desses microrganismos em uma pilha de teste dentro do território chileno foi estudada por Demergasso et al. com a utilização de técnicas moleculares. As culturas variaram de acordo com o período de tempo considerado no teste, sendo encontradas *Acidithiobacillus ferrooxidans* e bactérias do gênero *Sulfurisphaera* durante o primeiro ciclo de biolixiviação; *Leptospirillum ferriphilum* e *Ferroplasma acidiphilum* no segundo estágio (de 255 a 338 dias); e bactérias do gênero *Sulfobacillus* apenas após 598 dias de ensaio.⁸

Apesar da grande variedade de microrganismos, as bactérias do gênero *Acidithiobacillus* e *Leptospirillum* são as mais estudadas e utilizadas no contexto da biolixiviação. As bactérias desse gênero vivem em ambientes com elevada concentração de ácidos, por isso são chamadas de acidofílicas. Além disso, obtêm energia através da oxidação de compostos reduzidos de enxofre e/ou íons ferrosos, sendo dessa forma, classificadas como quimiolitotróficas.⁹ As condições ótimas de

crescimento das bactérias do gênero *Acidithiobacillus* são caracterizadas por valores de pH entre 1,5-4,0 e de temperatura entre 20-40°C. Com relação à morfologia, essas bactérias são bastonetes Gram-negativos (camada fina de peptídeoglicano entre as membranas interna e externa) e possuem de 0,3 a 0,8 µm de diâmetro com comprimento entre 0,9 e 2 µm. As principais espécies que fazem parte desse gênero de bactérias são *At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans*, *At. caldus* e *At. albertensis*.⁴

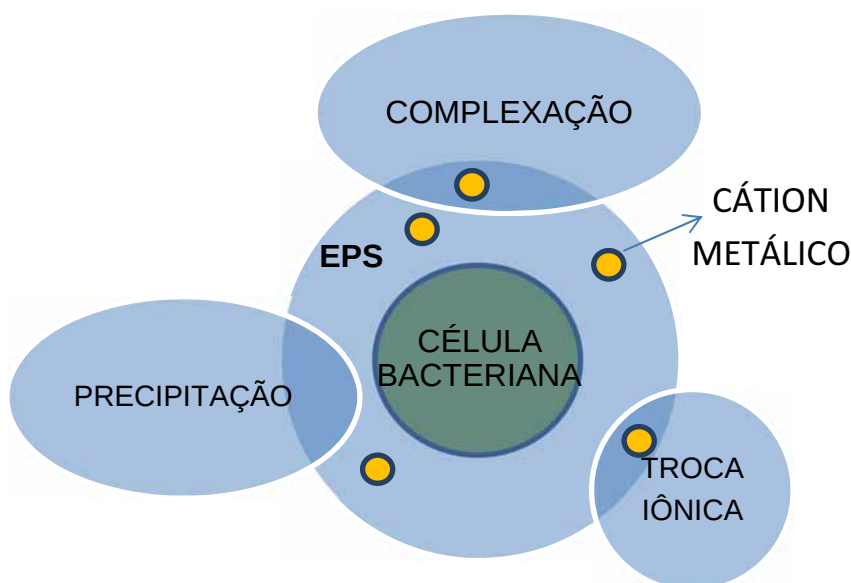
Dentro do contexto da solubilização de sulfetos minerais, a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* é a mais estudada. Esse microrganismo possui todas as características típicas do gênero, mas destaca-se pela grande variedade de compostos que pode utilizar como fonte energética, dentre os quais enxofre elementar, tiosulfato, tritionatos, sulfetos, hidrogênio molecular, ácido fórmico e outros metais.¹⁰

Além da versatilidade relacionada às fontes energéticas, a bactéria ainda apresenta muitas rotas de transporte eletrônico devido à possibilidade de utilização de diversos aceptores de elétrons diferentes do oxigênio, permitindo que a mesma se mantenha em atividade mesmo em condições anaeróbicas. Tal fato é possível devido à presença de mais de 11 tipos diferentes de citocromos do tipo c que são os componentes responsáveis pelo transporte eletrônico.¹¹ Todas essas características mostram que a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans* desenvolve-se nas situações mais adversas possíveis, sendo, portanto, tão dinâmica quanto os meios de biolixiviação.

Para obter os elétrons necessários ao seu metabolismo, a bactéria precisa interagir com o sulfeto mineral e existem dois modelos, ainda controversos na literatura, para explicar o mecanismo de interação entre a bactéria e o sulfeto mineral. O primeiro deles, bastante criticado pela falta de evidências experimentais, baseia-se na interação direta entre a bactéria e o sulfeto mineral, através de um ataque enzimático à superfície. O segundo mecanismo de interação é o indireto, no qual a bactéria pode ou não estar aderida à superfície do sulfeto mineral.¹² Quando não ocorre adesão, são as células planctônicas que oxidam os íons ferrosos a férricos, promovendo assim o ataque à superfície do sulfeto. Quando aderida à superfície, a bactéria utiliza substâncias exopoliméricas (EPS) que, no caso da *Acidithiobacillus ferrooxidans*, são formadas basicamente por açúcares neutros e lipídeos.¹³ O EPS tem a função de mediar a adesão da bactéria à superfície do

sulfeto mineral e possibilitar o transporte dos elétrons envolvidos nas reações de oxidação do sulfeto pela bactéria. As espécies doadoras de elétrons, principalmente cátions metálicos, podem interagir com o EPS através da complexação, precipitação ou troca iônica (**Figura 4**).

Figura 4 - Diagrama esquemático do mecanismo de interação entre o EPS e cátions metálicos.



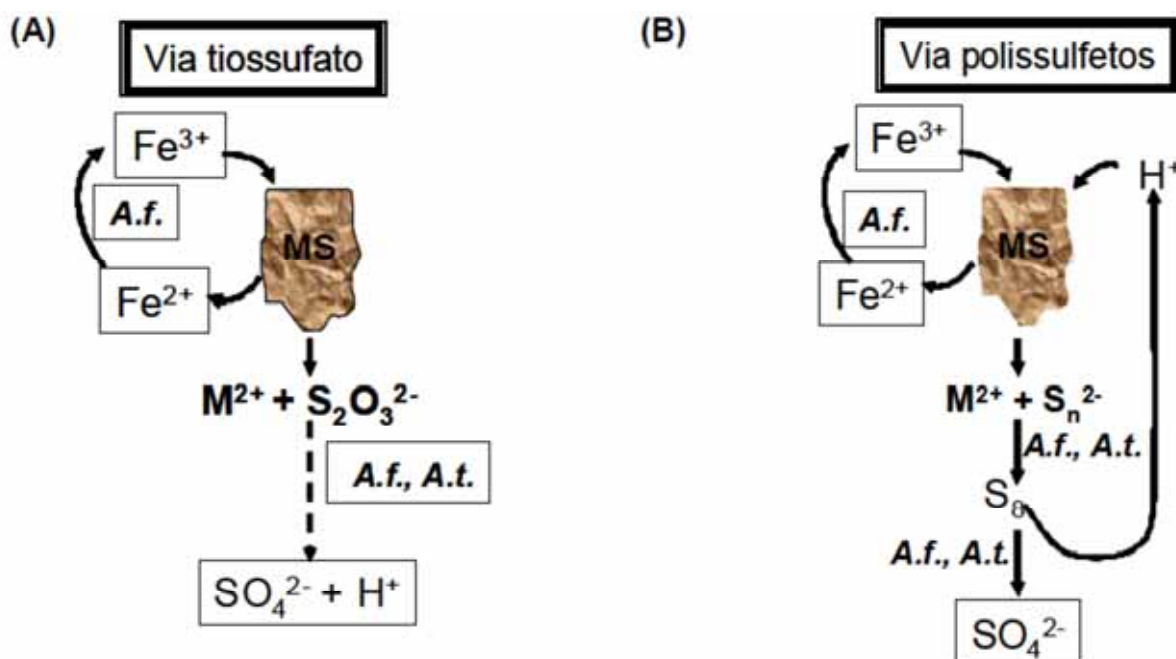
Fonte: Li e Hu¹⁴, modificado pelo autor

A **Figura 4** mostra que os cátions metálicos, exceto no mecanismo de precipitação, interagem com os grupos funcionais (sítios de ligação) presentes no EPS. No caso específico da *At. ferrooxidans* interagindo com sulfetos minerais, as evidências experimentais mostram que os agrupamentos residuais presentes no EPS interagem com os íons férricos através da complexação e os transportes eletrônicos para regenerar os íons ferrosos ocorrem mediante tunelamento e ligação com quelantes presentes no próprio EPS.¹⁰ Evidências experimentais mostram que a bactéria *At. ferrooxidans* crescida em sulfato ferroso incorpora resíduos de ácido urônico e íons férricos no EPS com maior facilidade.^{15,16,17} Tais resíduos geram uma carga positiva na bactéria, proporcionando uma interação da mesma com o sulfeto mineral. Tal interação é eletrostática, pois a superfície dos sulfetos minerais geralmente é carregada negativamente devido à elevada acidez dos meios lixivantes. O EPS complexado com íons férricos compreende um espaço físico entre a bactéria e a superfície para possibilitar a ocorrência das reações de dissolução. A

quantidade de EPS produzida depende da linhagem bactéria e do tempo de incubação.^{15,18} É importante ressaltar ainda que a adesão da bactéria depende da razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ no EPS, sendo, portanto, dependente do potencial redox da solução e da concentração de ferro solúvel.^{19,20,21,22} Meios com elevada concentração de íons férricos podem ocasionar a precipitação de jarositas ($\text{XFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ onde $\text{X} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ ou H_3O^+) ou outros compostos de ferro que ocupam o espaço reacional presente no EPS. A associação do EPS com esses precipitados gera uma barreira à difusão iônica que pode prejudicar, mas não impedir o processo de dissolução do sulfeto mineral.²³ É importante citar ainda que a bactéria pode interagir com o sulfeto mineral pelo mecanismo cooperativo no qual as células aderidas fornecem Fe^{2+} e enxofre elementar às células planctônicas que oxidam esses compostos e promovem a solubilização indireta do sulfeto mineral.

Os modelos de interação apresentados acima permitem uma descrição acerca das interações físicas que a bactéria realiza com o substrato. Entretanto, existem ainda dois mecanismos, dependentes da solubilidade do sulfeto mineral, que procuram descrever os processos químicos pelos quais a bactéria promove a dissolução dos sulfetos. Os sulfetos minerais insolúveis (pirita, molibdenita e tungstenita) possuem orbitais ligantes relacionados apenas às bandas de valência do metal enquanto que os solúveis (todos os demais, inclusive a calcopirita) possuem orbitais ligantes relacionados às bandas do metal e do enxofre. Os sulfetos insolúveis em ácido oxidam-se pela via do tiosulfato (**Figura 5A**) e todos os demais seguem a via dos polissulfetos (**Figura 5B**). Em ambas, ocorre geração de cátions metálicos e íons Fe^{3+} que, regenerados pela *At. ferrooxidans*, oxidam o sulfeto metálico. O mecanismo mostrado na **Figura 5A** gera tiosulfato que é oxidado a sulfato pela ação bacteriana enquanto na via dos polissulfetos (**Figura 5B**) forma polissulfetos que são oxidados a enxofre elementar e, posteriormente, a sulfato também devido à atividade das bactérias.

Figura 5 - Esquema do mecanismo do tiosulfato (A) e do polissulfeto (B) na biolixiviação dos sulfetos metálicos. MS-sulfeto metálico; M^{2+} -íon metálico; $S_2O_3^{2-}$ tiosulfato; S_n^{2-} polissulfeto; S_8 -enxofre elementar; A.f., A.t. -reações enzimáticas promovidas por *At. ferrooxidans* e *At. thiooxidans*.



Fonte: Sand et al.¹²

No caso específico da interação entre a bactéria *At. ferrooxidans* e a calcopirita, as principais reações químicas envolvidas no processo de oxidação estão apresentadas abaixo:



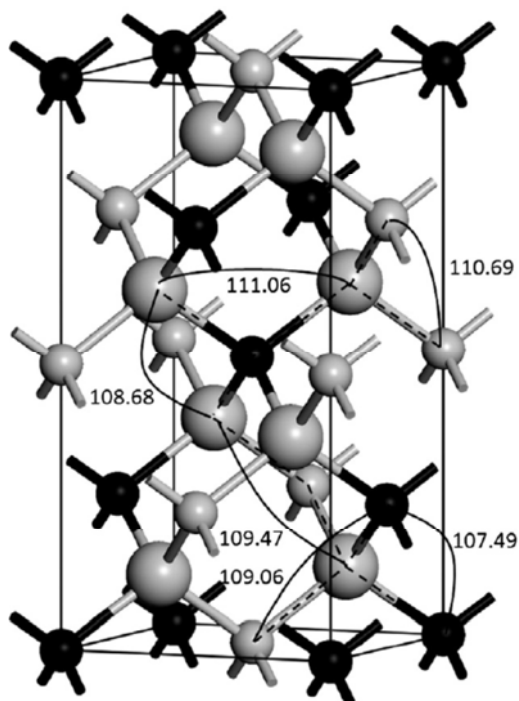
A reação 1 mostra o ataque inicial dos prótons à superfície da calcopirita gerando íons cúpricos e ferrosos. Os íons ferrosos são oxidados pela ação da bactéria formando íons férricos. A reação 2 mostra que tais íons atuam como agentes oxidantes e também atacam a superfície da calcopirita, regenerando íons ferrosos e formando enxofre elementar (que pode ainda ser oxidado à sulfato pela ação das bactérias).

É importante destacar que a instabilidade dos intermediários de enxofre gerados em ambas as vias tem sido motivo para muitas controversas existentes na literatura.^{24, 25,26}

II.3. CALCOPIRITA

Conforme dito anteriormente, o cobre é um metal de grande interesse econômico, sendo que 70% das reservas desse metal está na forma de calcopirita.²⁷ Esse sulfeto mineral é altamente refratário e apresenta uma estrutura cristalina de elevada energia reticular (aproximadamente $17500 \text{ kJ mol}^{-1}$).²⁸ A **Figura 6** é a representação esquemática de uma célula unitária da calcopirita contendo os átomos de cobre, ferro e enxofre com os respectivos ângulos de ligação. A elevada rigidez estrutural da calcopirita certamente é um dos diversos fatores que dificulta o processo de solubilização.

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura da célula unitária da calcopirita. S: esferas cinzas maiores; Fe: esferas cinzas menores e Cu: esferas pretas.



Fonte: Li et al., 2013²⁹

Com relação ao estado de oxidação de seus elementos, a calcopirita é melhor representada na forma $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$, fato que traz uma série de implicações com

relação aos íons que são liberados da estrutura no decorrer do processo de solubilização.²⁹ No entanto, parece provável que na superfície recém-fraturada da calcopirita os íons férricos são reduzidos a ferrosos.^{30,31,32} A estrutura magnética da calcopirita é típica de um semicondutor degenerado, ou seja, um semicondutor com um nível tão elevado de dopagem que passa a ter um comportamento semelhante ao de um metal, possuindo “band gap” de 0,53 a 0,60 eV à temperatura ambiente. Todas essas características influenciam no processo de formação de camadas que ocorre durante a oxidação da calcopirita, além das possíveis variações do estado inicial da superfície deste sulfeto mineral. Os fatores que mais exercem influência sobre o estado inicial da superfície são a origem do sulfeto, temperatura, tempo de exposição ao oxigênio e a presença de líquidos.²⁹ Como exemplo, a **Tabela 3** mostra alterações na superfície da calcopirita quando submetida a diferentes tempos de exposição ao oxigênio, considerando a superfície seca ou em solução aquosa.

Tabela 3: Alterações na superfície da calcopirita para diferentes níveis de oxigênio e tempos de aeração.

CONDIÇÃO	SUPERFÍCIE DO SULFETO
Superfície imersa em água destilada sem oxigênio	Formação de óxidos/hidróxidos de ferro
Superfície seca exposta ao oxigênio por curto período de tempo	Formação de óxidos/hidróxidos de ferro, sulfato ferroso e grupos do tipo - S ₂ ⁻ . Diminuição da quantidade de cobre presente na superfície.
Tempos longos de exposição a concentrações variáveis de oxigênio	Formação de CuS, Fe ₂ O ₃ , FeO(OH), CuO, Cu ₂ O, Fe ₃ O ₄ , CuSO ₄ , Cu ₂ S, polissulfetos e Cu ₅ FeS ₄

Fonte: Li et al, 2013.²⁹ Modificado pelo autor.

A análise da **Tabela 3** mostra que a superfície da calcopirita pode sofrer inúmeras variações pela simples exposição ao ar (independente do período de tempo) ou por estar imersa em água. Portanto, a situação inicial da superfície deve

ser considerada para realização de uma análise mais acertada acerca dos produtos formados durante a lixiviação química ou biológica, pois os mesmos dependem das espécies inicialmente presentes.

Atualmente, todos os processos envolvendo biolixiviação de calcopirita são limitados economicamente pela baixa velocidade de reação e baixo rendimento no que se refere à extração de cobre. Os motivos associados a esse desempenho desfavorável ainda são controversos na literatura, porém a maioria dos trabalhos converge para a formação de camadas na superfície que poderiam prejudicar o processo de recuperação de metais. Os pontos de divergências desses trabalhos estão relacionados à composição e às características dessas camadas que podem ser formadas nas mais diversas condições experimentais. Dentre as inúmeras descrições relacionadas a essas camadas podem ser citadas: camada compacta e resistente de enxofre elementar, camada de polissulfetos de cobre, camada porosa de enxofre elementar ou, ainda, precipitados de jarositas ($XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ onde $X = K^+, NH_4^+, Na^+$ ou H_3O^+).

Os precipitados de jarositas são formados pela precipitação do íon férrico em meios constituídos por sulfato e cátions alcalinos monovalentes, como os encontrados nas soluções lixiviantes, sendo que sua formação é dependente da temperatura e do pH.^{33,34} As condições ideais para a formação desse tipo de precipitado são aquelas com temperaturas elevadas e valores de pH na faixa de 2 a 3.³⁵

Segundo o trabalho de Klauber²⁶, a formação de jarositas nos últimos estágios de solubilização da calcopirita impossibilita a continuidade 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.

Em semelhante linha de estudos, o trabalho de Crunwde²⁴ afirma que a existência de polissulfetos na superfície da calcopirita também não seria capaz de atrapalhar os processos de solubilização. Mais recentemente, Khoshkhoo *et al.*³⁶ conclui que, devido à facilidade de remoção desses precipitados, nem a formação de

jarositas prejudicaria a extração de cobre a partir da calcopirita. Sendo assim, os trabalhos atuais mostram que a refratariedade da calcopirita parece não depender unicamente da formação de camadas superficiais.

Portanto, estudos voltados ao conhecimento dos processos que ocorrem durante a oxidação da calcopirita são de grande importância para a busca de melhorias nos processos de extração de metais a partir dessa fonte. As técnicas mais utilizadas para realização desses estudos são fluorescência de raios-X (XRF, do inglês X-ray fluorescence), difração de raios-X (XRD, do inglês X-ray diffraction), técnicas eletroquímicas (EC- do inglês electrochemical techniques), microscopia de varredura acoplada a espectroscopia com dispersão de energia de raios-X (SEM/EDX, do inglês scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy), entre outras.²⁷

II.4. A ELETROQUÍMICA NO ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DE CALCOPIRITA

As técnicas eletroquímicas merecem destaque por apresentarem diversas vantagens relacionadas à facilidade de aquisição dos dados, baixo custo e portabilidade. Portanto, tais técnicas podem ser utilizadas para a investigação das diversas etapas envolvidas nos processos de extração de metais a partir de minerais, principalmente as etapas de catálise, deposição e flotação.^{26,28} Além das aplicações relacionadas diretamente aos processos de extração, tais técnicas também permitem o estudo, em escala laboratorial, das possíveis reações e produtos formados na superfície do sulfeto mineral desde que acopladas a técnicas de caracterização química e espectroscópica. Com isso, é possível elaborar hipóteses sobre o que ocorre na superfície do ponto de vista microscópico e testar as possibilidades de intervenção no sentido de melhoria dos processos de recuperação.

Dentre as técnicas eletroquímicas mais utilizadas para estudos dos mais variados materiais, podem ser citadas a voltametria cíclica (CV, do inglês cyclic voltammetry) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy). Essa última consiste no estudo das variações de comportamento do sistema (resposta) em função da frequência em situações de aplicação de um sinal de perturbação de potencial ou corrente ac de

pequena amplitude. Portanto, uma técnica útil para o estudo do comportamento desses sistemas na presença de camadas superficiais e com bactérias aderidas na superfície.

As diversas técnicas acima citadas são utilizadas nos diversos estudos que buscam rotas para minimizar ou reverter o problema da refratariedade da calcopirita. Tais rotas são as mais diversas, merecendo destaque a utilização de agentes catalíticos (principalmente íons cloreto)³⁷, agentes complexantes³⁸, consórcios bacterianos, temperaturas elevadas e controle do potencial redox dos meios lixiviantes³⁹.

Entretanto, a estratégia mais discutida e o enfoque da presente tese é o controle químico ou eletroquímico do potencial redox gerado pelo par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ presente nas soluções lixiviantes. Tal potencial relaciona-se com a atividade desses íons na solução de acordo com a equação de Nernst:

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

onde,

E: potencial de óxido-redução do meio, V;

E^0 : potencial de eletrodo padrão, 0,77V para o par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$;

R: constante dos gases, 8,314 J/mol K;

T: temperatura, K;

n: número de moles de elétrons trocados na equação global;

F: constante de Faraday, 96.485 C/mol e⁻;

a: atividade iônica.

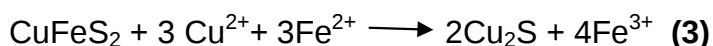
Nos meios de biolixiviação, os íons ferrosos oriundos do meio de cultura ou liberados a partir da dissolução ácida inicial da calcopirita são oxidados gerando íons férricos. No decorrer do ensaio, a concentração dos íons férricos tende a aumentar pela ação da bactéria e também, de maneira mais lenta, pela ação do oxigênio dissolvido em solução.⁴⁰ Esse aumento é o responsável pela elevação do potencial redox. Os íons férricos assim gerados são hidrolisados em valores de pH próximos de 1 com a formação de espécies do tipo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^+$. Tais espécies precipitam em diferentes estruturas de $\text{FeO}(\text{OH})$ que podem ser convertidas para o óxido férrico mais estável (Fe_2O_3).⁴¹ Além disso,

podem ser gerados precipitados de jarositas ($\text{XFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ onde $\text{X} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ ou H_3O^+). Portanto, a manutenção de potenciais dentro de um intervalo ótimo pode evitar a precipitação de espécies pouco solúveis, além da possibilidade de proporcionar a formação de produtos menos refratários na superfície do sulfeto mineral.^{19,42,43}

A literatura relata diversas maneiras de controlar o potencial redox dos meios lixiviantes, tais como controle do fluxo de oxigênio⁴⁴, adição de sulfito de sódio⁴⁵, utilização de calcopirita com porcentagens mais altas de pirita (FeS_2)⁴⁶ e imposição de valores de potencial através de técnicas eletroquímicas como redução potencioestática⁴⁷, pulsos de potencial⁴⁸ e voltametria cíclica⁴³. De acordo com o intervalo de potencial aplicado, diferentes fases são formadas na superfície, como bornita, covelita, enxofre elementar, compostos não-estequiométricos de cobre e calcocita.^{47,48,49,50,51} Geralmente, o potencial aplicado favorece a redução da calcopirita, permitindo a extração do ferro presente na estrutura cristalina e a formação de sulfetos de cobre menos refratários.⁵¹ Além disso, a formação de jarositas, em valores de potencial abaixo de 400 mV|Ag|AgCl|KCl_(sat) parece não ser suficiente para bloquear a superfície devido à elevada porosidade desses compostos e à facilidade de remoção dos mesmos da superfície.⁵¹

Recentemente, Khoshkhoo et al.⁵² estudaram um concentrado de cobre da mina de Boliden (Suécia) através da aplicação de um intervalo de potenciais controlados e concluíram que uma camada superficial de multi-componentes contendo enxofre e ferro, principalmente oxihidróxidos, seria responsável por impedir a dissolução do sulfeto mineral.

Hiro Yoshi, Kitagawa e Tsunekawa⁴² em medidas de polarização anódica com soluções de diferentes concentrações de íons ferrosos, férricos e cúpricos, 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). Trabalhos mais recentes utilizando voltametria cíclica⁴³ em diferentes valores de potencial redox e pH, mostraram que a manutenção de valores baixos de potencial redox leva à formação da calcocita, o que favorece os processos de dissolução da calcopirita através das reações

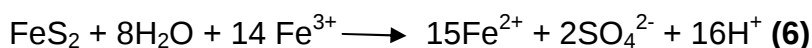
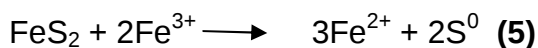




Tais reações sugerem a interação entre a calcopirita, íons ferrosos e cúpricos produzindo calcocita. Tal sulfeto tem a capacidade de consumir os íons férricos que poderiam estar em excesso, mantendo assim o intervalo ótimo de potenciais. Nessa mesma linha de estudos, Zhao *et al.*⁵³, utilizando voltametria cíclica, polarização anódica e modelagens matemáticas, também reafirma a importância dos íons cúpricos e ferrosos para manutenção de um intervalo de potencial 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.

Outros estudos com calcopirita maciça em atmosfera de nitrogênio⁴³ demonstraram que tais reações ocorrem num intervalo estreito de potencial (400-430 mV vs. Ag|AgCl|KCl_(aq)), baixo o suficiente para permitir a formação de calcocita e suficientemente elevado para permitir a subsequente oxidação desse composto. A formação de calcocita mantém a oxidação indireta da calcopirita e uma concentração de íons férricos insuficiente para a precipitação de jarositas.

Hyroyoshi *et al.*⁴⁶ estudaram várias maneiras de controlar o potencial redox de calcopirita, especialmente o uso de calcopirita com uma maior percentagem de pirita (FeS₂). Os autores descobriram que a presença de pirita em ensaios abióticos parece favorecer a manutenção de um potencial "ideal", devido ao consumo do excesso de íons férricos gerados durante o processo. A ação de pirita pode ser representada pelas seguintes equações:



O trabalho realizado por Ahmadi *et al.*⁴⁹ mostra a utilização da eletroquímica não somente para o estudo, mas também com a finalidade de controle do potencial redox num sistema de lixiviação de calcopirita. Os resultados obtidos mostraram que

a manutenção de valores de potencial redox entre 400-430 mV/Ag|AgCl|KCl_{sat}. favorece uma maior recuperação do cobre por evitar a formação de jarositas com consequente aumento da concentração bacteriana na superfície e a eletrorredução da calcopirita a sulfetos minerais menos refratários como covelita e calcocita. Os dados assim obtidos foram utilizados por Ahmadi *et al.*⁵⁴ na realização de uma modelagem cinética da eletrobiolixiviação da calcopirita considerando principalmente fatores como pH, razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, presença de organismos oxidantes de ferro/enxofre, potencial redox e precipitação de jarositas. O modelo aproximou-se muito dos dados obtidos experimentalmente, possibilitando sua utilização para o planejamento e realização de ensaios em maior escala.

Velásquez-Yévenes *et al.*⁵⁵ também discutiram o efeito do potencial médio na lixiviação da calcopirita através de experimentos em soluções contendo 0,200 mol L⁻¹ de HCl + 0,5 g/L de Cu^{2+} a potenciais controlados e concluíram que os produtos de lixiviação são altamente dependentes do potencial da solução. O intervalo ótimo foi entre 340 e 380 mV (vs. Ag|AgCl|KCl(sat)) e, conforme esperado, quando o potencial atingiu valores maiores do que 430 mV a taxa de dissolução foi diminuída.

Velásquez *et al.*⁵⁶ utilizando voltametria cíclica (CV) e XPS relatou os principais produtos formados na superfície de um eletrodo de calcopirita de acordo com o potencial em solução tampão borato (pH 9,2) e temperatura ambiente. Os dados mostraram a formação de CuS_2 e $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}$ em valores de potencial abaixo de 440 mV (vs. Ag|AgCl|KCl_{sat}.); Fe_2O_3 e CuO em intervalos de 440-740 mV e goetita (FeOOH) e delafossita (CuFeO_2) para valores maiores que 740 mV.

Os trabalhos acima citados mostram a grande utilidade das técnicas eletroquímicas para o estudo das principais reações que ocorrem durante a oxidação de sulfetos minerais e avaliação do comportamento dos sistemas de biolixiviação na presença de bactérias e outros agentes, no entanto são necessárias técnicas auxiliares para identificação dos produtos que podem ser formados ou que estão presentes na superfície do mineral. Adicionalmente, a eletroquímica pode ser usada para o controle do potencial em sistemas de lixiviação sendo de grande utilidade para o estudo e melhoramento dos processos de recuperação de cobre a partir da calcopirita.

Sendo assim, o presente trabalho mostra a utilização da eletroquímica para estudo de um sistema que simula as principais etapas do processo de biolixiviação

na presença de íons ferrosos e se vale de resultados obtidos em processo de biolixiviação obtidos em condições similares de meio, temperatura e pH para embasar a discussão dos resultados e sugerir possíveis produtos formados. Portanto, pretende-se avaliar como o potencial da solução contendo ou não íons ferrosos, ou o potencial eletroquímico imposto ao sistema pode influenciar na resposta eletroquímica medida por espectroscopia de impedância eletroquímica na possível formação de intermediários que modificam processo de extração de cobre.

III. OBJETIVOS

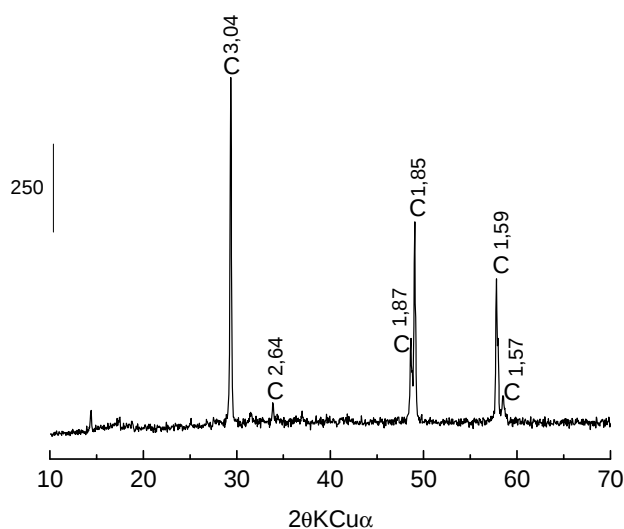
O objetivo do presente trabalho foi a utilização da espectroscopia de impedância eletroquímica para estudo de um eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em condições que simulam as principais etapas do processo de biolixiviação na presença de íons ferrosos. Buscou-se avaliar como o potencial da solução contendo ou não íons ferrosos, ou o potencial eletroquímico imposto ao sistema pode influenciar na resposta eletroquímica e na possível formação de intermediários que modificam o processo de recuperação de cobre.

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 Material de partida

A calcopirita (CuFeS_2) utilizada nos ensaios é proveniente de uma fonte natural da localidade de La Chorrera, no município de Cisneros, na Antioquia, Colômbia, cedido gentilmente pelo Prof. Dr. Marco Antonio Marquez da Universidad de Medellin, Colômbia. O mineral foi moído até granulometria < 115 mesh em moinho de bola (MLW – KM1). A amostra foi submetida à digestão ácida seguida pela análise da solução por absorção atômica (equipamento Agilent Technologies modelo 200 series AA) obtendo-se os seguintes valores em porcentagem em massa: 30,86% de Cu e 24,4% de Fe.³⁹ O pó de calcopirita foi analisado por difratometria de raios-X utilizando um difratômetro de raios-X, SIEMENS modelo D5000 utilizando-se os seguintes parâmetros: corrente de 30 mA e diferença de potencial (DDP) de 40 kV (valores operacionais do equipamento), linha de base inferior 0,520 V, linha de base superior 1,620 V, tempo de contagem 2 s, passo $0,05^\circ$ e ângulo de varredura de 10 a 70° (2θ). A análise de difração de raios-X (XRD) revelou a calcopirita como única fase de sulfeto (**Figura 7**).

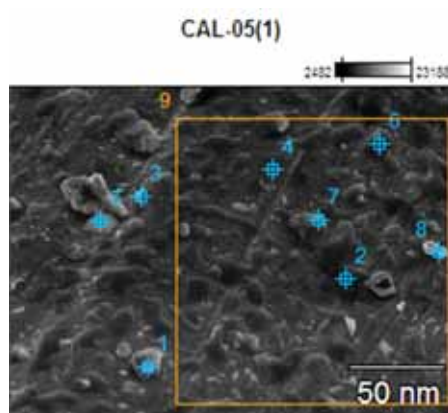
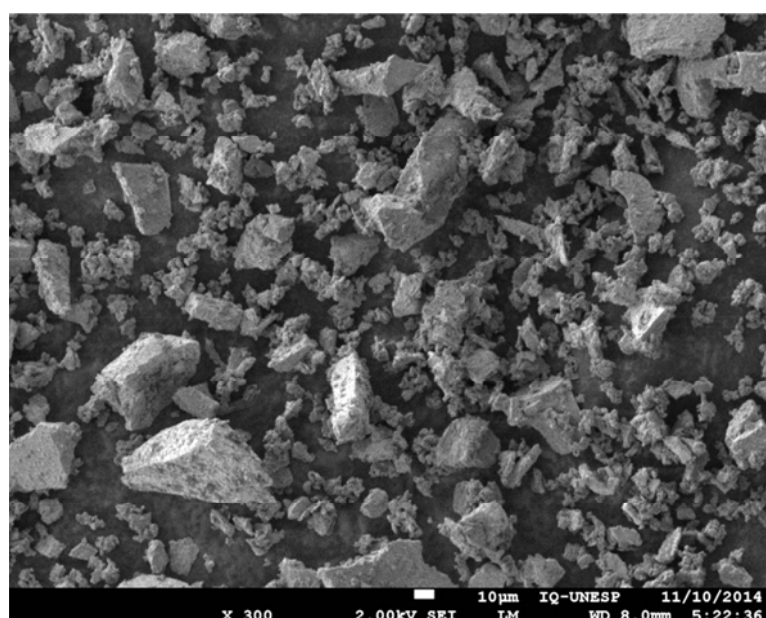
Figura 7 - Difratograma de raios X da amostra de calcopirita original. Símbolo C: calcopirita. A barra lateral indica a intensidade dos picos e os números acima da identificação dos picos, mostram a distância “d” (em Ångstrons) característica de cada fase cristalina.

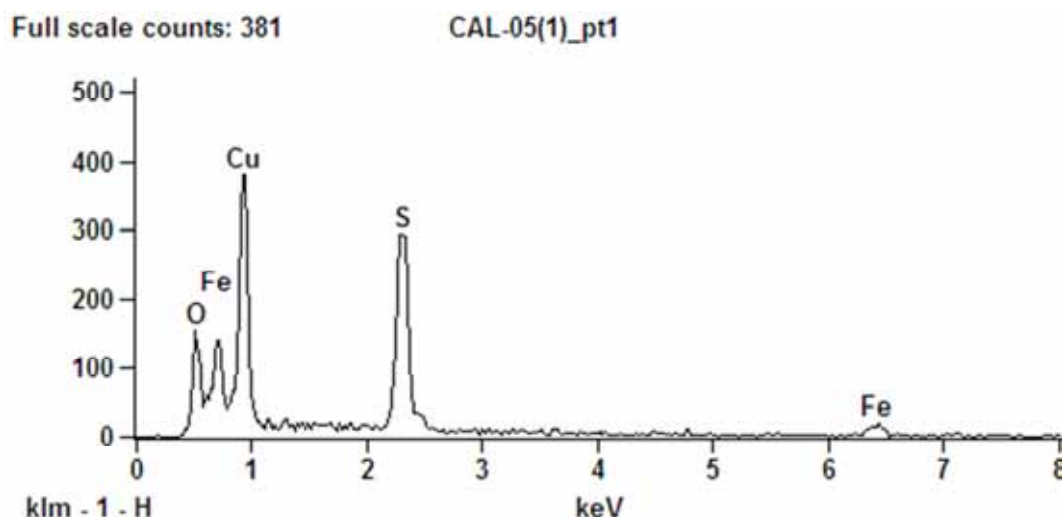


Fonte: Autor

Também foram realizadas análises da superfície do pó de calcopirita em várias regiões por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS ou EDXS) utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 7500F (emissão de campo) dotado de um sistema de microanálise Thermo Scientific. As microanálises por EDS revelaram a presença de cobre, ferro, enxofre e oxigênio. A **Figura 8A** mostra o pó como um todo e a **Figura 8B** mostra o resultado obtido para uma dessas regiões com a respectiva análise elementar de várias partículas.

Figura 8 - A: Micrografia SEM do pó de calcopirita; **B:** Destaque para uma dessas regiões e EDS da superfície da partícula nº 1.





Fonte: Autor

A **Tabela 4** apresenta os valores de percentagem em massa dos elementos encontrados na microanálise de nove partículas representativas da amostra de pó de calcopirita.

Tabela 4: Percentagem em massa dos elementos encontrados na microanálise de nove partículas representativas da amostra de pó de calcopirita.

	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	S-K	K-K	Fe-L	Cu-L
CAL-05(1)_pt1	8,49				21,62		28,39	41,50
CAL-05(1)_pt2	15,55				19,28		29,80	35,37
CAL-05(1)_pt3	9,92				21,23		31,09	37,75
CAL-05(1)_pt4	3,75				22,07		31,79	42,38
CAL-05(1)_pt5	28,64	0,18	5,84	18,44	8,90	8,30	15,44	14,26
CAL-05(1)_pt6	8,74				24,24		29,82	37,19
CAL-05(1)_pt7	3,67				22,61		32,27	41,46
CAL-05(1)_pt8	6,35				21,86		31,42	40,37
CAL-05(1)_pt9	8,41				19,99		32,37	39,23

Fonte: Autor

Como material biológico foi utilizado uma suspensão de células com 10^8 células / mL da linhagem LR da *At. ferrooxidans* isolada a partir de uma lixívia ácida de minerais de urânio de Lagoa Real - Bahia-Brasil.⁵⁷ Para obtenção das suspensões celulares utilizadas nos testes de espectroscopia de impedância

eletroquímica (EIS) foi utilizado o meio T & K composto pelas soluções A (0,5 g dos sais $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e B (33,3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ambas a pH 1,8 ajustado com H_2SO_4 .⁵⁸ A solução A foi esterilizada em autoclave a 120 °C por 20 min e 1 atm, e a solução B foi esterilizada por filtração através de membrana de éster celulose (0,45 µm de diâmetro de poro - Millipore - HAWP 04700). No momento do uso, as soluções A e B foram misturadas na proporção 4:1. As células de *At. ferrooxidans* para análise eletroquímica foram obtidas após crescimento (48 h numa mesa agitadora termostática 150 rpm e 30 °C. O crescimento foi identificado pela alteração da coloração da solução de verde para amarelo, relacionada à oxidação bacteriana dos íons ferrosos a íons férricos. Sequencialmente, as células obtidas passaram por lavagens sucessivas com água ácida (pH 1,8) e centrifugação (5000 g) para eliminar os íons férricos oriundos do meio de cultura. A suspensão obtida foi ainda centrifugada a 12000 g durante 25 min, lavada por mais duas vezes em água Milli-Q de condutividade 18 MΩ cm e finalmente suspensa em 10 mL do meio de sais minerais, usando reagentes com elevado grau de pureza. Este procedimento remove as substâncias exopoliméricas (EPS) presentes no envelope celular.¹⁵ Portanto, as bactérias obtidas para os ensaios eletroquímicos não contêm inicialmente EPS. A suspensão de células foi padronizada por medidas espectrofotométricas.⁵⁹

IV.2. Metodologia

IV.2.1. Biolixiviação

Esses ensaios foram descritos porque seus resultados serão utilizados na discussão dos resultados de EIS. Todos os ensaios de biolixiviação foram realizados em um agitador orbital a 150 rpm e 30 °C, utilizando frascos Erlenmeyer contendo o meio de sais minerais⁵⁹ a pH 1,80, com adição de sulfato ferroso como fonte de energia em diferentes concentrações (0; 0,100; e 0,300 mol L⁻¹), 2,50 %(m / v) de amostra calcopirita e 5,00 %(v / v) de *At. ferrooxidans* LR. Os ensaios abióticos foram realizados nas mesmas condições. Os experimentos foram realizados em duplicata, com um volume final de 150 mL. A evaporação foi compensada por adição de água destilada estéril. Ao final do ensaio foram retiradas alíquotas sólidas para

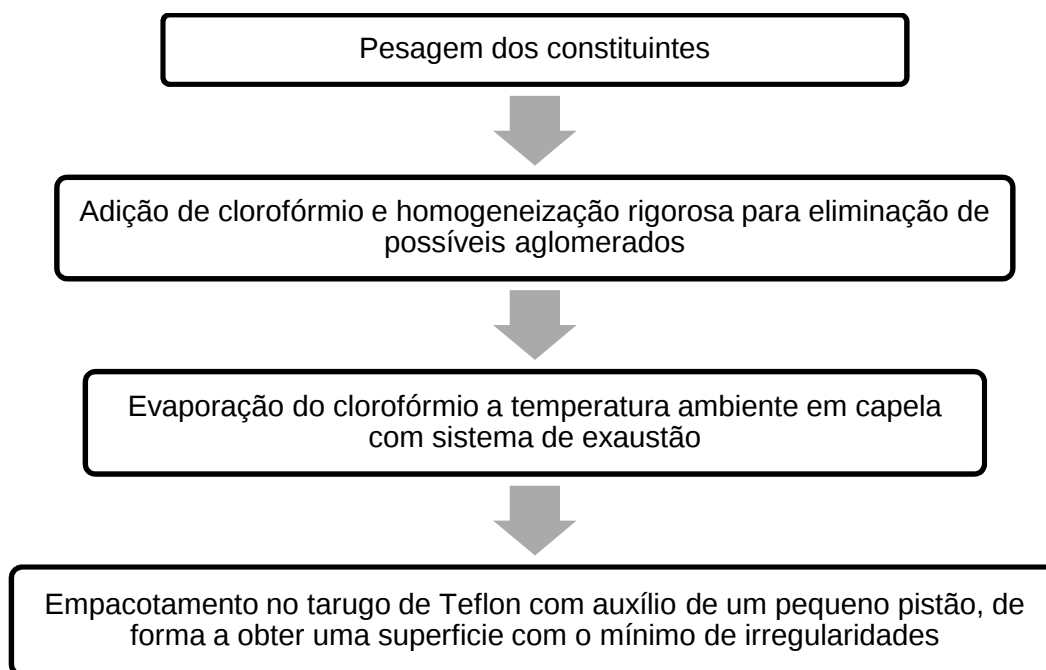
análises de DRX. A superfície dos resíduos sólidos foi analisada por EDS acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (SEM), utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução (Scanning Electron Microscopy – Field Emission, SEM-FEG) JSM - 7500F, com sistema de análise de superfície por dispersão de energia de raios-X (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS) Scientific - Noran System six.

IV.2.2. Ensaios Eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizada a solução A como eletrólito, a partir de agora chamada de solução salina, na ausência e na presença de íons ferrosos, em concentrações 0,100 e 0,300 mol L⁻¹. A solução salina era previamente esterilizada em autoclave conforme descrito acima. Estas concentrações foram utilizadas porque a solução de sais para o crescimento bacteriano contém 0,12 mol L⁻¹ de Fe²⁺, e em frascos agitados, as concentrações de íons Fe²⁺ usadas chegaram a 0,300 mol L⁻¹. A solução 0,300 mol L⁻¹ apresentava certa turbidez assim que preparada, principalmente quando inoculada.

Como eletrodo de trabalho foi utilizado pasta de carbono com os seguintes constituintes: 0,03125 g de pó de grafite (Alfa Aeser < 20 µm), 1 gota de óleo mineral Nujol e 0,04125 g de calcopirita moída a 400 mesh (o que corresponde a 50% em massa, tamanho de partícula ~37 µm).⁶⁰ Após pesagem, esses componentes eram homogeneizados com o auxílio de 0,5 mL de clorofórmio, naturalmente volatilizado antes do início dos ensaios. Depois da preparação, a pasta era colocada numa cavidade (diâmetro = 3 mm) no corpo de um tarugo de Teflon, constituindo, assim, o eletrodo de trabalho.⁶¹ A metodologia de preparo do eletrodo de trabalho encontra-se detalhada na **Figura 9**.

Figura 9: Metodologia experimental para preparo do eletrodo de trabalho.



Fonte: Autor

Esse tipo de eletrodo foi escolhido devido às vantagens relacionadas à facilidade de preparação da superfície, repetitividade, representatividade e reprodutibilidade.⁶⁰ Ensaio com eletrodo de pasta de carbono sem o sulfeto mineral, na ausência e presença de íons ferrosos, foram realizados para avaliar a resposta eletroquímica do sistema sem a calcopirita.

Para as medidas de EIS foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos: eletrodo de trabalho (eletrodo de pasta de carbono, posicionado verticalmente e fixado na parte superior da célula eletroquímica), eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat.}}$. Todos os valores de potencial são dados em relação a esse eletrodo de referência. O mesmo foi conectado a um disco de platina através de um capacitor não eletrolítico de $0,1 \mu\text{F}$ para evitar deslocamento de ângulo de fase em alta frequência.

Testes iniciais variando a amplitude com eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita na solução salina ácida (solução A) mostraram que 5 mV rms resultava em gráficos com certa dispersão de pontos, especialmente em baixa frequência, e que com 10 ou 15 mV rms os espectros não mostravam essa dispersão e por isso foi escolhida a amplitude de 10 mV rms. Então, os diagramas de EIS foram obtidos para um intervalo de frequências de 3×10^5 a 5×10^{-3} Hz pela

aplicação de 10 mV rms de amplitude de potencial ac sobre o potencial em circuito aberto, e com aquisição de 10 pontos por década de frequência utilizando um potenciostato GAMRY INSTRUMENTS, modelo FAS2 FEMTOSTAT. A impedância de eletrodo de pasta de carbono modificado é pelo menos 50 vezes inferior ao do eletrodo não modificado, de modo que a impedância medida é dominada pelo componente modificador do eletrodo (calcopirita). Foram realizadas medidas de EIS sequenciais durante 97 horas, sendo que cada uma delas foi iniciada apenas após a estabilização do potencial de circuito aberto. O potencial de circuito aberto foi medido no início e no final de cada experimento de impedância e nenhuma mudança significativa foi observada. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em solução naturalmente aerada e sem agitação, exceto quando indicado. Os dados obtidos foram analisados e ajustados por meio de circuitos elétricos equivalentes (CEE) utilizando o programa Z-VIEW®. Antes deste procedimento, os dados experimentais foram validados com o uso da transformada de Kramers-Kronig (KKT-software acoplado ao potenciostato Gamry). Todas as experiências foram realizadas a 25 °C.

As mesmas condições descritas anteriormente foram utilizadas em ensaio na ausência de íons ferrosos, porém com a imposição de valores de potencial em relação ao potencial em circuito aberto. Os valores de potencial 276 mV e 264 mV correspondem à média dos valores de potencial encontrados nos ensaios realizados na presença de íons ferrosos, com a finalidade de comparar a imposição química (do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) com a imposição eletroquímica de potenciais. O ensaio realizado com imposição de -350 mV de potencial teve como objetivo avaliar a possível redução da calcopirita presente no eletrodo.

Adicionalmente, medidas de EIS foram realizadas no potencial de circuito aberto, porém, usando o eletrodo de disco rotatório de pasta de carbono modificada com calcopirita para os sistemas não inoculados. A finalidade desse ensaio foi avaliar a estabilidade das espécies que se formam durante o processo de oxidação / redução na interface eletrodo / solução ou que já estão presentes na superfície da calcopirita e não para uma análise quantitativa. Para estes experimentos foi utilizado um sistema de disco rotatório da Pine Instruments mod. AFMSRX com eletrodo de disco intercambiável. O contato elétrico da haste do eixo giratório e o cilindro de grafite de alta densidade embutido na parte intercambiável, era feito por um sistema

de pino metálico contendo uma mola na extremidade inferior que tocava o cilindro de grafite. Após preparação, a pasta de carbono foi colocada numa cavidade (diâmetro = 3 mm) no corpo de um tarugo de Teflon de cerca de 2 cm (parte intercambiável) que era, então, adaptado ao terminal inferior da haste do sistema de disco rotatório da PINE INSTRUMENTS. Foi utilizada uma velocidade de rotação do eletrodo igual a 1500 rpm. Deve-se ressaltar que o eletrodo rotatório não ficou girando durante as 97 horas do experimento e sim era colocado para girar minutos antes e durante o ensaio de impedância. Para iniciar a medida de impedância esperava-se estabilizar o potencial.

Neste trabalho optou-se pelo uso de eletrodos de pasta de carbono modificados com calcopirita, os quais foram utilizados em outros trabalhos do grupo, bem como por outros grupos de pesquisa que trabalham com minerais ou não. Eletrodos modificados com calcopirita foram utilizados nos estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução salina ácida na presença e ausência de íons ferrosos ou bactéria. Paralelamente foi desenvolvida, em nosso grupo, uma dissertação de mestrado cujo objetivo foi avaliar, em ensaios em batelada, o efeito da concentração de íons ferrosos na lixiviação química e bacteriana da calcopirita.³⁹ Dada à complementaridade dos trabalhos, alguns dos resultados obtidos nesta dissertação auxiliaram a interpretação dos resultados obtidos no presente trabalho.

Mesmo tendo utilizado um ensaio de biolixiviação complementar e a literatura disponível para esses sistemas para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos durante os ensaios eletroquímicos, certas dificuldades foram encontradas no momento da escolha dos circuitos elétricos equivalentes que melhor se ajustassem aos dados utilizando os programas ZVIEW[®] ou o programa desenvolvido por Boukamp.⁶² Não foi possível o ajuste dos dados com a utilização dos circuitos mais simples em todas as situações, sendo que o esperado seria uma componente referente ao processo redox de espécies em solução com dissolução do mineral e uma outra componente relacionada à oxidação enzimática dos íons ferrosos na presença da bactéria. Entretanto, devido à complexidade observada nos diferentes sistemas avaliados no presente trabalho, foram necessários circuitos um pouco mais elaborados para que não fosse apresentada apenas uma descrição qualitativa dos espectros de impedância.

Os resultados das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para todos os sistemas estudados são mostrados a partir de 14 h de ensaio, considerando que o potencial em circuito aberto somente se estabiliza ao redor de 12 h.

O enfoque do presente trabalho são os eletrodos de pasta de carbono modificados com calcopirita em solução salina ácida. Entretanto, medidas com eletrodo de pasta de carbono estático imerso em soluções salina ácida sem ou com íons ferrosos (0,100 e 0,300 mol L⁻¹) também foram realizadas com a finalidade de atuar como um ensaio controle para os sistemas mais complexos que são os eletrodos modificados com calcopirita.

O estudo do eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita foi realizado em diferentes condições:

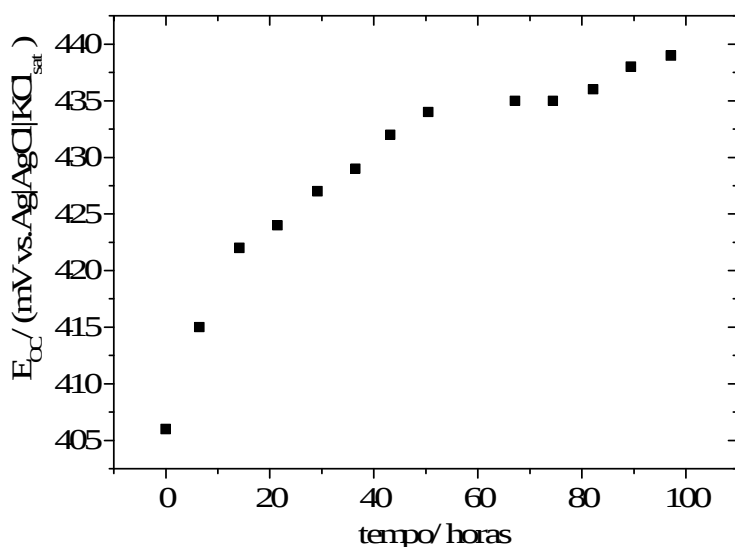
- eletrodo estático e rotatório em solução salina ácida;
- eletrodo estático com imposição de potencial em solução salina ácida;
- eletrodo estático e rotatório em solução salina ácida contendo íons ferrosos;
- eletrodo estático na presença de bactérias;
- eletrodo estático na presença de bactérias e íons ferrosos;

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Ensaios com eletrodo de pasta de carbono sem calcopirita

Conforme dito anteriormente, ensaios com eletrodo de pasta de carbono sem calcopirita foram realizados com a finalidade de validar as medidas feitas com a pasta contendo calcopirita. A **Figura 10** mostra a curva de potencial em circuito aberto em função do tempo para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina naturalmente aerada durante 97 horas.

Figura 10 - Potencial em circuito aberto (E_{OC}) vs. tempo para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina ácida naturalmente aerada e estática.



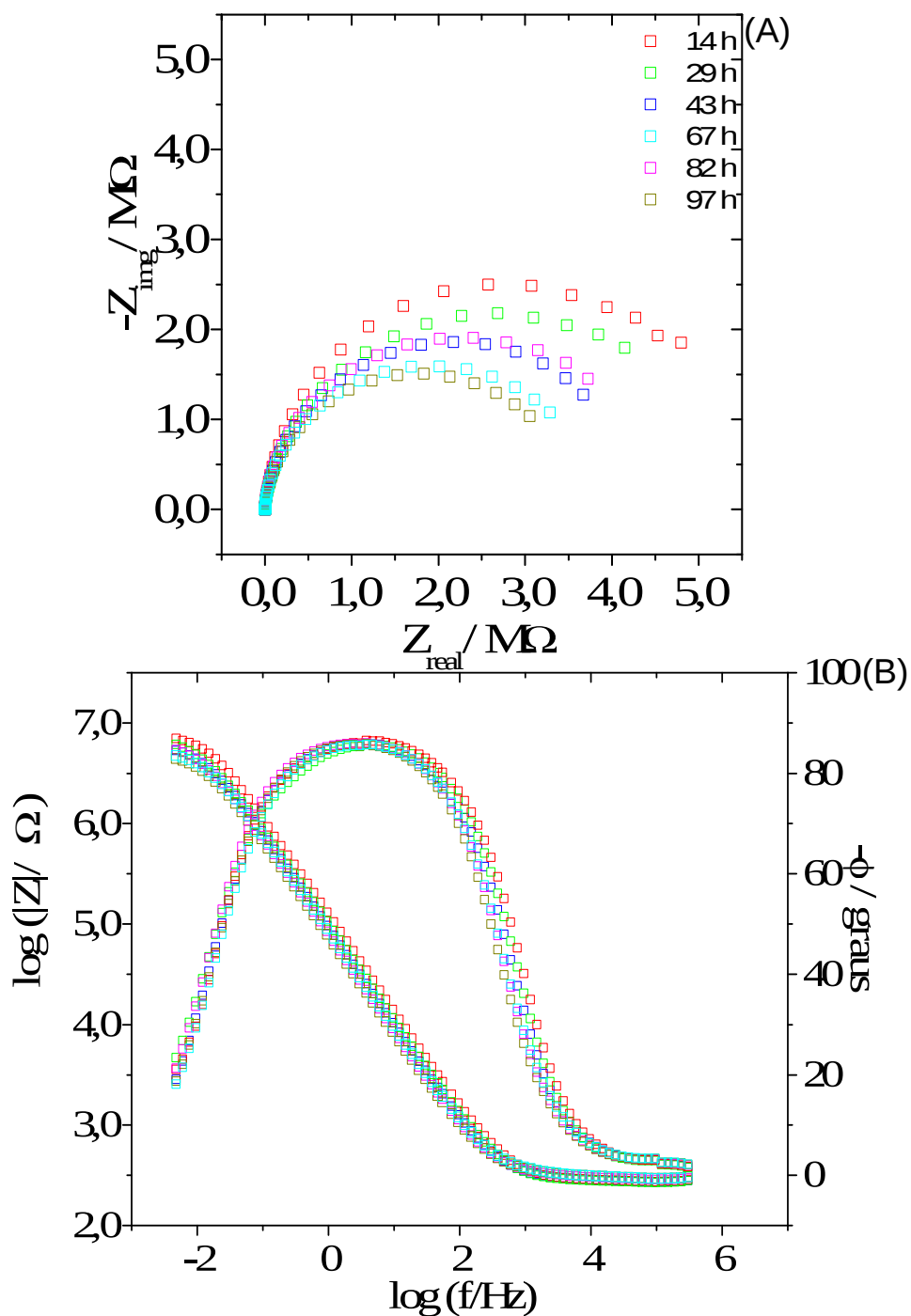
Fonte: Autor.

O potencial em circuito aberto tem maior aumento até ao redor de 14 horas, seguido de um aumento da ordem de 15 mV até 50 horas quando permanece ao redor de 0,43 V até o fim do experimento (97 horas).

Os diagramas de EIS registrados em potencial de circuito aberto a partir de 14 horas, para o eletrodo de pasta de carbono em contato com a solução salina ácida e oxigênio sem a presença de íons ferrosos (**Fig. 11**), exibiram um semicírculo único e ligeiramente achatado, com elevada resistência de polarização ($\geq 4 \text{ M}\Omega$), sendo compatível com o comportamento de um eletrodo polarizável quase-ideal e com

ângulo de fase próximo a -90 graus. O valor encontrado é muito mais elevado (~ 50 vezes) do que os valores de impedância medidos para todos os outros sistemas estudados no presente trabalho.

Figura 11 - (A) Diagramas de impedância no plano complexo e (B) diagramas de Bode ângulo de fase e módulo de impedância vs. frequência para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina naturalmente aerada.



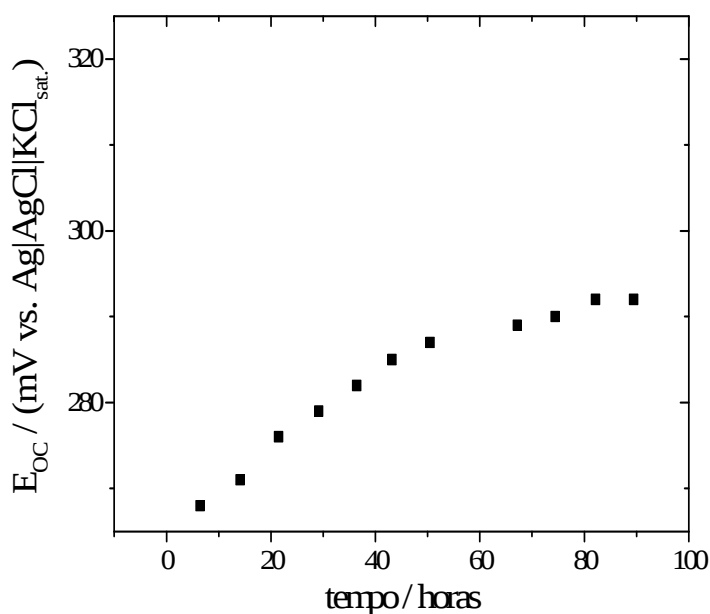
Fonte: Autor.

Posteriormente, medidas de EIS foram realizadas com o eletrodo de pasta de carbono imerso na solução salina ácida contendo 0,100 ou 0,300 mol L⁻¹ FeSO₄ com a finalidade de avaliar a resposta desse eletrodo sem calcopirita e na presença de íons ferrosos. Os diagramas de EIS foram obtidos também até 97 horas de ensaio para as soluções com 0,100 ou 0,300 mol L⁻¹ de sulfato ferroso.

A presença de íons ferrosos em solução levou a mudanças nos valores de potencial em circuito aberto e na resposta de impedância em comparação com a obtida para o eletrodo de pasta de carbono imerso em solução salina na ausência de íons ferrosos.

A **Figura 12** mostra a evolução do potencial de circuito aberto medido antes do início de cada experimento de impedância eletroquímica em solução salina contendo 0,100 mol L⁻¹ de sulfato ferroso.

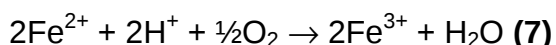
Figura 12 - Gráfico de potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina contendo 0,100 mol L⁻¹ de sulfato ferroso.



Fonte: Autor.

Verifica-se que durante as primeiras 50 horas de imersão ocorre um aumento quase linear do potencial, e após 67 horas o potencial permanece praticamente constante até o final do ensaio (97 horas). Verifica-se que o potencial desse eletrodo diminuiu na presença de íons ferrosos. No potencial de circuito aberto, as reações paralelas de redução e oxidação ocorrem simultaneamente na superfície do

eletrodo. Tais reações em meio ácido contendo íons ferrosos podem estar associadas à redução de oxigênio e oxidação dos íons ferrosos a íons férricos. Durante o experimento foi observado uma ligeira turbidez da solução em tempos mais longos de imersão, porém não se verificou a formação de precipitados na célula eletroquímica, mesmo após 97 horas de ensaio. O aparecimento dessa turbidez em tempos longos e considerando que se está num pH em que íons férricos podem ser hidrolisados levou a sugerir que há oxidação dos íons ferrosos pelo oxigênio e que após certo tempo ocorreria um processo de hidrólise. Sabe-se que oxigênio oxida íons ferrosos a íons férricos³⁴ de acordo com a reação 7:



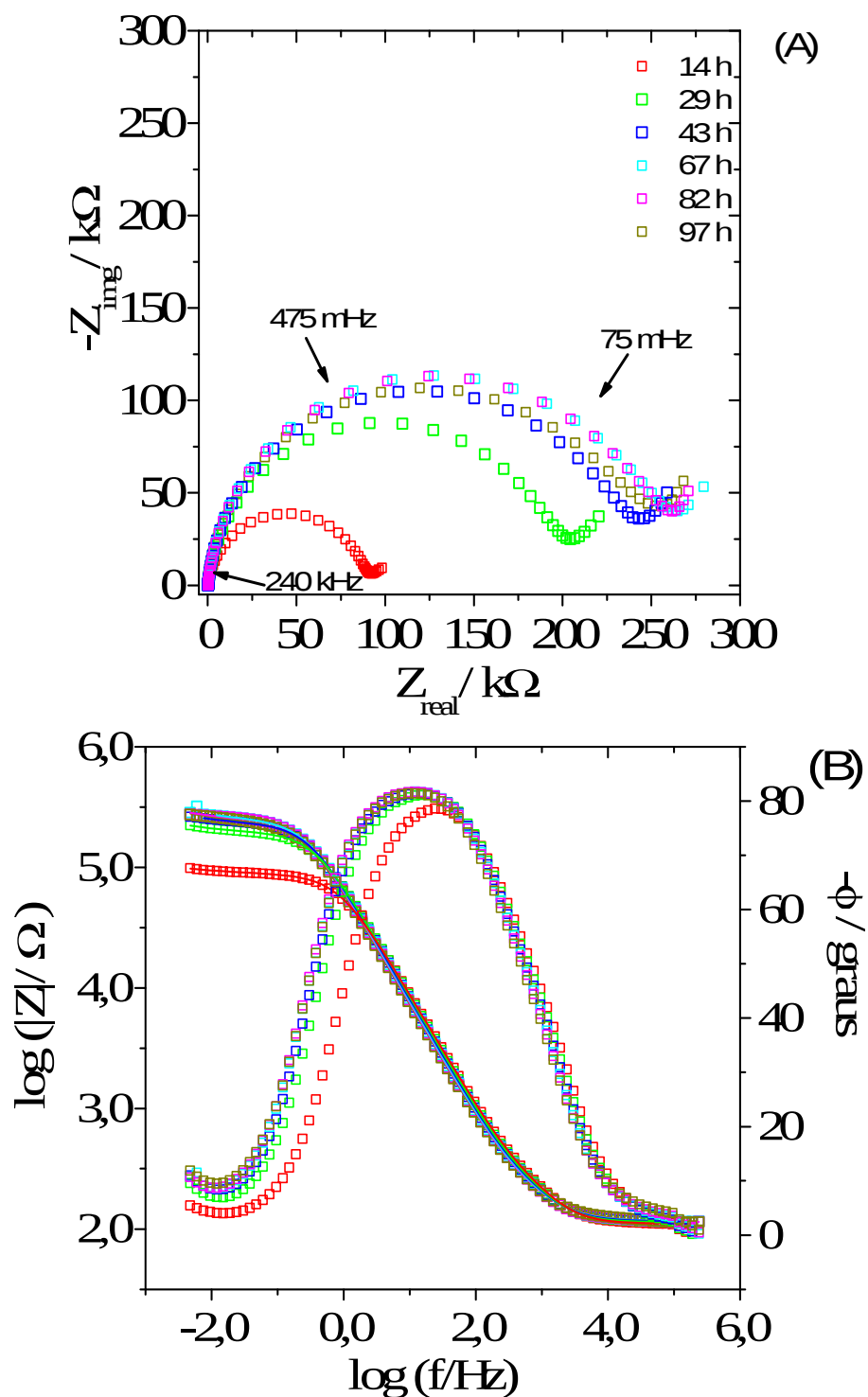
O estudo da cinética desta reação tem levado a diferentes energias de ativação e a leis de velocidade com ordens de reação em relação ao próton entre -0,25 e -0,35, conforme descrito por Verban and Crundwell⁶³, e até bem recentemente não tiveram explicitadas as etapas do mecanismo.²⁵

A formação de íons Fe^{3+} eleva o potencial do eletrodo. Essa reação produz um aumento no pH da solução devido à remoção de prótons do meio. Uma vez que as medidas são realizadas sem agitação, a oxidação de íons ferrosos depende fortemente da difusão do oxigênio.⁴¹ O pH da solução não foi corrigido durante o experimento e se está trabalhando num pH crítico para hidrólise de íons férricos, uma vez que a hidrólise de desses íons se inicia em valores de pH próximos de 1, formando diferentes espécies carregadas em meio ácido.⁴¹ O aumento do pH da solução pode levar à hidrólise de íons férricos com consequente diminuição do pH do meio, porém a hidrólise dos íons férricos pode originar turbidez na solução. Nos tempos mais longos observou-se a formação de um material do tipo gel na solução, que pode ser atribuído ao processo químico envolvendo íons férricos. No entanto, esse comportamento, conforme mencionado acima, deve ser esperado para os últimos tempos de ensaio. Em tempos mais curtos o mais provável é mesmo a oxidação de íons ferrosos e a redução do oxigênio sem se verificar a hidrólise.

Na **Figura 13** estão representados os gráficos do plano complexo que mostram um grande semicírculo capacitivo seguido por uma componente de difusão na região de baixas frequências. O tamanho do semicírculo aumentou

principalmente de 14 a 29 horas e seguiu aumentando até 82 horas. O módulo de impedância em baixas frequências segue a mesma tendência observada para os gráficos do plano complexo (**Fig. 13-B**). As representações de Bode em função de $\log f$ (**Fig 13-B**) mostram um ângulo de fase amplo na região de média frequência (gráfico de ângulo de fase-frequência) e um ligeiro aumento do módulo de impedância na região de baixa frequência, que sugere difusão linear semi-infinita. No intervalo de tempo de 14 a 29 h, o ângulo de fase em média frequência aumenta e desloca-se ligeiramente para a região de mais baixas frequências e, em seguida, mantém-se praticamente constante até o final do ensaio. O aumento do semicírculo capacitivo e o deslocamento do máximo para região de mais baixas frequências indicam que o(s) processo(s) ocorrendo nessa região de frequências se torna(m) mais lento(s), o que poderia ser consequência da presença de um material tipo gel na superfície do eletrodo, uma vez que foi observado leve turbidez da solução em tempos longos (> 80 h). No momento ainda não temos outra hipótese para explicar esse aumento do arco capacitivo com o tempo de imersão.

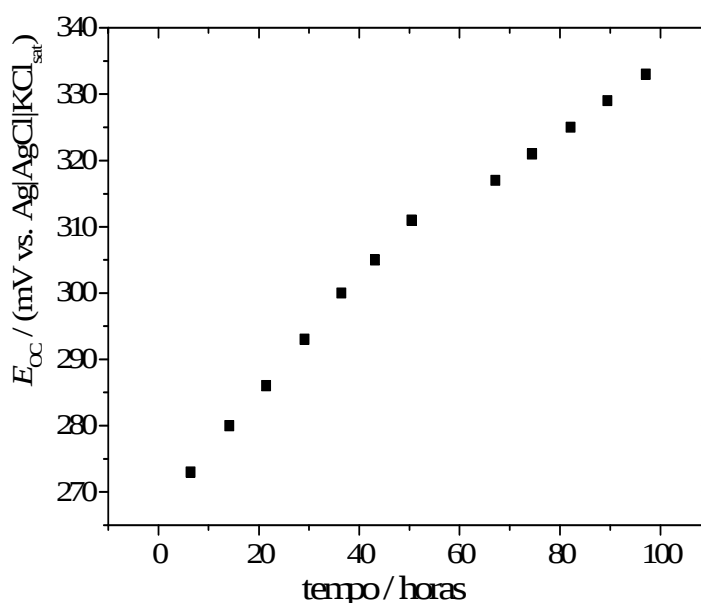
Figura 13 - Gráficos de impedância para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina com adição de 0.100 mol L^{-1} de íons ferrosos: **(A)** no plano complexo; **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase.



Fonte: Autor

Na **Figura 14** é apresentada a variação do potencial em circuito aberto antes das diferentes medidas de EIS realizadas em solução salina contendo $0,300 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ no período de 97 horas. Verifica-se que o potencial continua sendo mais baixo do que o potencial do sistema com a solução salina na ausência de íons ferrosos, no entanto é mais elevado do que na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

Figura 14 - Gráfico de potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina contendo $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato ferroso.



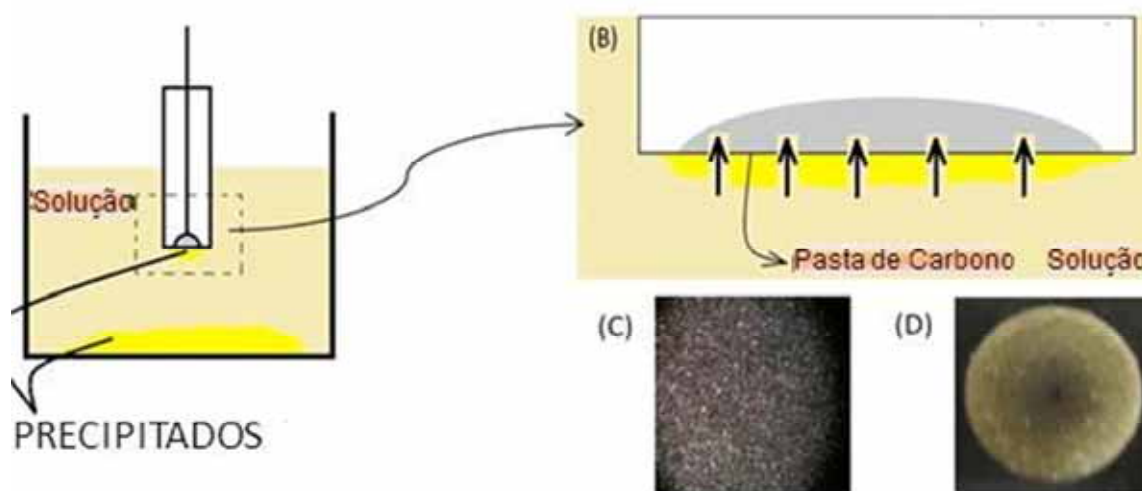
Fonte: Autor.

Nessa concentração, mais íons Fe^{2+} são oxidados pelo oxigênio e o potencial tornou-se continuamente mais positivo. O potencial de circuito aberto aumenta em $0,8 \text{ mV / hora}$ até 50 horas de imersão e em $0,7 \text{ mV / hora}$ em tempos mais longos de imersão, totalizando um aumento de cerca de 60 mV . Também foi observada turbidez a partir das primeiras horas, diferente do observado em solução mais diluída onde a turbidez da solução só aparece nos últimos tempos de ensaio. A solução adquiriu coloração amarelada, típica de solução contendo íons férricos, com o aumento do tempo de imersão. Ao final do experimento observou-se que a superfície do eletrodo continha um material precipitado, visível a olho nu e de difícil remoção. A imagem fotográfica da superfície é mostrada na **Fig. 15**. A contínua oxidação

química de Fe^{2+} a Fe^{3+} pela ação do oxigênio aumenta o potencial redox e a hidrólise de íons férricos gera o precipitado observado na superfície do eletrodo.

Esse resultado pode ser explicado pela maior velocidade de oxidação dos íons ferrosos quando comparada com a solução salina contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, uma vez que a cinética desse processo é de ordem 2 em relação ao íon ferroso no tempo inicial.⁶³ Portanto, assumiu-se que um aumento na concentração de íons ferrosos em solução proporcionou a formação inicial de mais íons férricos, provocando uma acumulação de produtos como oxi-hidróxidos de ferro (III) (**Fig. 15**). Conforme mencionado anteriormente, a hidrólise dos íons Fe^{3+} começa em valores de pH próximos de 1, com a formação de espécies carregadas do tipo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})^{2+}$, seguida por precipitação de diferentes estruturas de $\text{FeO}(\text{OH})$, sendo que a presença de íons Fe^{2+} acelera a cristalização de $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$.⁴¹ Isso significa que a formação de oxi-hidróxido de ferro é dinâmica e as propriedades elétricas da camada poderiam ser alteradas com o passar do tempo.

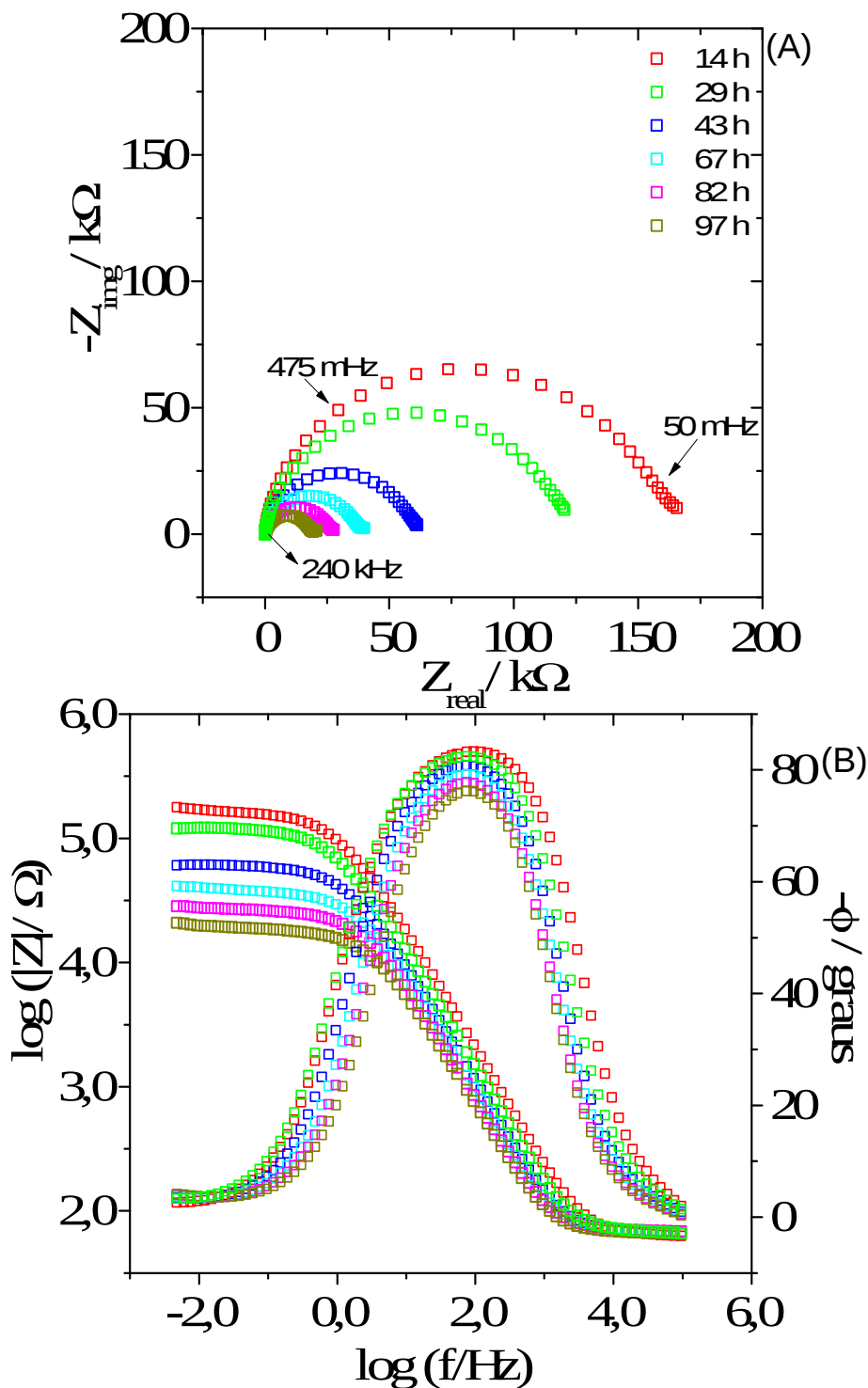
Figura 15 - (A) Eletrodo de pasta de carbono em solução salina com adição de 0.300 mol L^{-1} de íons Fe^{2+} , (B) esquema da superfície do eletrodo, (C) superfície do eletrodo sem precipitados e (D) superfície do eletrodo com precipitados.



Fonte: Autor.

Na **Figura 16** são mostrados os diagramas de EIS registrados em diferentes tempos quando foram adicionados $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} na solução salina.

Figura 16 - (A) Gráficos de impedância para o eletrodo de pasta de carbono em solução salina com adição 0.300 mol L^{-1} de íons ferrosos: **(A)** plano complexo e **(B)** gráficos de Bode módulo de impedância e ângulo de fase.



Fonte: Autor.

O tamanho do semicírculo no plano complexo seguiu uma tendência inversa àquela observada para os diagramas de EIS da **Fig. 13**, isto é, diminuiu com o tempo de imersão, e a característica de difusão linear semi-infinita na região de baixa frequência não é evidente. Os valores de impedância real foram menores que os encontrados para a solução salina contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e diminuíram com o tempo de imersão na região de baixas frequências (LF), conforme pode ser observado na **Fig. 16-B**. O ângulo de fase diminuiu de -83 para -76 graus e a frequência no máximo é praticamente constante ao redor de 100 Hz . A largura a meia altura do pico (intervalo de frequência) diminuiu com o tempo de imersão: $3775\text{-}0,96 \text{ Hz}$ em 14 horas e $1500\text{-}3 \text{ Hz}$ em 97 horas. A diminuição dos semicírculos acredita-se serem consequência do aumento na concentração de íons ferrosos e íons férricos com o tempo com a possível troca da reação catódica de redução do oxigênio para redução de íons férricos. Para o estreitamento dos gráficos de Bode ainda não temos uma explicação convincente.

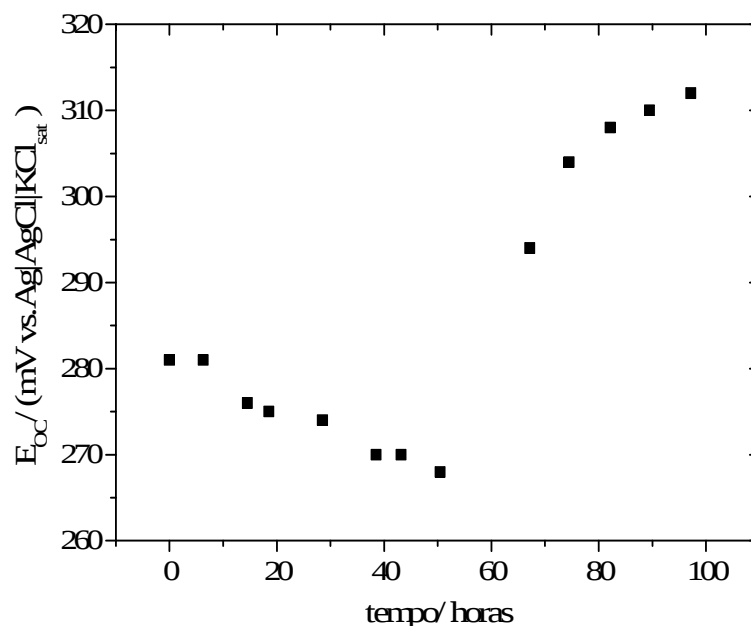
Os diagramas de EIS não permitem separar os efeitos da camada de oxi-hidróxido de ferro e o processo de transferência de carga que ocorre na superfície do eletrodo. Considera-se que os íons ferrosos da solução sejam oxidados e que provavelmente os íons férricos possam ser reduzidos competindo com oxigênio como reação catódica e que os íons férricos sejam transportados através da camada condutora de oxi-hidróxidos de ferro (III).

V.2 ENSAIOS COM EPC-CALCOPIRITA EM SOLUÇÃO SALINA ÁCIDA

Ao se realizar a modificação do eletrodo de pasta de carbono com calcopirita, um componente eletroativo é adicionando ao eletrodo, e, portanto, é esperado que a resposta de impedância eletroquímica do eletrodo de pasta de carbono em solução salina seja alterada.

A **Figura 17** mostra a evolução do potencial de circuito aberto durante as quase 100 horas de experiência.

Figura 17 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo estático de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina.



Fonte: Autor

Nas primeiras 50 horas, o potencial apresentou uma diminuição quase linear de 12 mV (275-268 mV) enquanto que um aumento de 43 mV foi observado nas 50 horas subsequentes (268-311 mV). A diminuição do potencial no período inicial pode ser relacionada à remoção total ou parcial de alguns óxidos metálicos, especialmente óxidos de ferro da superfície da calcopirita pela ação da solução ácida. Já o aumento do potencial para tempos de imersão mais longos pode estar associado à liberação de íons férricos a partir da superfície pela dissolução lenta da calcopirita na presença de oxigênio/ H^+ , aumentando a concentração destes íons nas adjacências do eletrodo. A variação do potencial do eletrodo com calcopirita pode ser entendida de acordo com as mudanças na superfície causadas pela dissolução parcial ou total de óxidos metálicos e pela lenta liberação de cobre e ferro a partir do mineral, resultando em uma nova superfície composta de fases secundárias e / ou de sulfetos deficientes em metal.^{9,64}

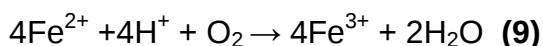
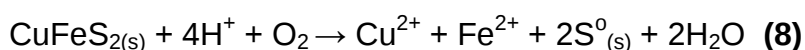
A presença de uma camada à base de óxidos na superfície da calcopirita foi confirmada pela análise de EDX, que apresentou cerca de 8% em massa de oxigênio (**Figura 8**). De acordo com uma revisão recente,²⁹ a camada presente na superfície da calcopirita pode ser composta de óxidos / hidróxidos de ferro (Fe_2O_3 e $FeOOH$), Cu_2O , Cu_2S , e dependendo do tempo de oxidação, os sulfatos também podem estar presentes. A espessura dessas camadas está no intervalo de 1,2 e 40

nm e as mesmas podem se oxidar lentamente ou mesmo serem lixiviadas em solução aquosa.²⁹ Por exemplo, conforme apresentado na introdução pode ocorrer reação de calcopirita com água até mesmo na ausência de oxigênio. Calcopirita polida e colocada em contato com água desoxigenada resultou na formação de oxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro; na presença de ar forma óxidos de ferro e compostos de enxofre na região de diminuição do ferro. As propostas de reações da calcopirita com a mistura de gases da atmosfera ou água são bastante complexas e ainda não estão bem entendidas.²⁹

Espécies ricas em enxofre (tipo CuS_2) poderiam reagir com oxigênio ou oxigênio/água para formar sulfatos quando o contato ocorre por um longo tempo. Calcopirita exposta ao ar pode também fazer com que o oxigênio receba elétrons e reaja com Cu^+ para formar Cu_2O ou até mesmo CuO .

Embora seja difícil detectar a exata natureza química das espécies formadas e a espessura dos filmes, a amostra de calcopirita utilizada no presente trabalho está oxidada na superfície, e uma consequência disso é o tempo necessário para dissolver esses filmes de óxidos e a possível mudança na natureza química da superfície do mineral com sua dissolução. Isso introduz um fator de dificuldade na análise dos espectros de impedância.

Na presença de oxigênio como oxidante em meio sulfúrico foi proposto na literatura^{65,66,67,68} que a calcopirita pode ser oxidada de acordo com as seguintes equações:



Por sua vez os íons Fe^{3+} também podem reagir com a calcopirita.

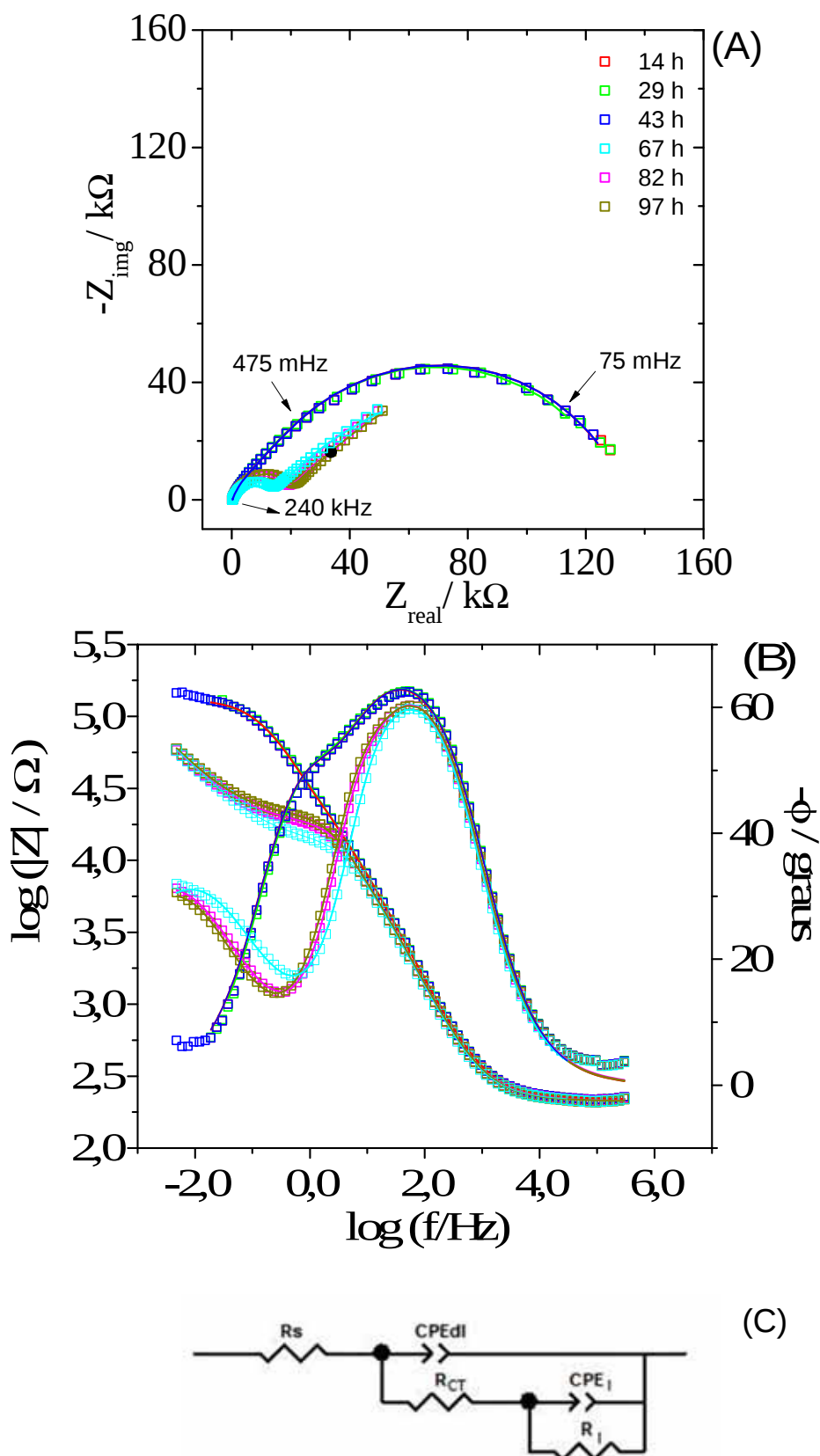
A **Figura 18** mostra os diagramas de impedância do eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina em função do tempo de imersão. Pode-se notar que a resposta de impedância altera-se completamente ao passar de 43 para 67 horas de imersão. Nos gráficos do plano complexo (**Fig. 18A**) é possível observar que a amplitude dos semicírculos diminui com o aumento do tempo de imersão de 43 para 67 horas. Para tempos de imersão além de 43 horas

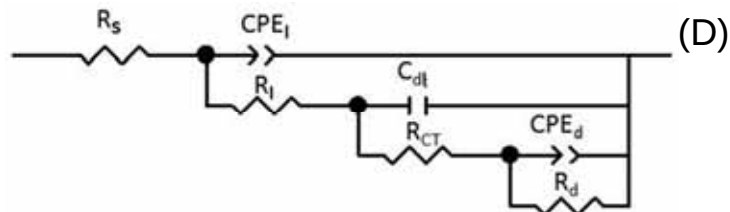
observa-se um semicírculo na região de média frequência seguido de uma característica que se assemelha a uma componente própria de difusão na região de mais baixas frequências.

Os gráficos de Bode módulo de impedância e ângulo de fase (**Fig. 18B**) mostram pelo menos duas constantes de tempo para todos os diagramas de impedância obtidos durante o ensaio, sendo a primeira em mais altas frequências relacionada a diferentes processos, dependendo do tempo de imersão. Em cerca de 100 Hz o pico máximo no gráfico de ângulo de fase possui um valor próximo de -60 graus, e permanece quase constante durante todo tempo do ensaio. Em frequências inferiores a 1 Hz, a resposta dos gráficos de impedância no plano complexo e ângulo de fase em função da frequência se modificam para dar origem a uma característica de difusão em tempos superiores a 43 horas de imersão, que é também sugerida pelo aumento contínuo no módulo de impedância (**Fig. 18B**).

A constante de tempo na região de maiores frequências foi atribuída aos processos de transferência de carga que ocorrem na interface calcopirita / solução tais como oxidação / redução da calcopirita e reações de redução oxigênio / H^+ .

Figura 18 - Gráficos de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina: **(A)** no plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida) e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência **(C e D)** EEC utilizados para ajuste dos dados de impedância antes e depois de ≈ 43 h.





Fonte: Autor

A segunda constante de tempo, para $t \leq 43$ horas, foi atribuída à capacitância e resistência do filme de óxido presente na superfície do mineral, uma vez que é nesta região que se observa maior alteração nos diagramas de EIS com o tempo de imersão. Tal afirmação está de acordo com os dados de EDX que demonstraram a presença de oxigênio na superfície da calcopirita. A camada de óxido dissolve-se parcial ou totalmente em solução ácida para $t \geq 43$ horas e, portanto, a sua influência sobre os diagramas de impedância diminui, evidenciando assim um processo de difusão em baixa frequência. Ao mesmo tempo, a dissolução de calcopirita modifica a superfície do eletrodo permitindo seu enriquecimento em compostos de enxofre deficientes em metal, uma vez que os íons ferro da calcopirita se dissolvem preferencialmente.²⁹

Portanto, dois EEC foram utilizados para ajustar os dados de impedância: um para tempos de imersão até ao redor de 43 horas (**Fig. 18C**) e outro para tempos de imersão mais longos (**Fig. 18D**). Para $t \leq 43$ horas, os dados experimentais foram ajustados com um EEC contendo dois sub-circuitos do tipo $R // CPE$ em paralelo: $R_{CT} // CPE_{dl}$ descreve o processo de transferência de carga e $R_I // CPE_I$ relaciona-se à camada à base de óxido presente na superfície do eletrodo. Para $t \geq 67$ horas, um circuito incluindo o processo de transferência de carga e a difusão não ajustou bem os dados experimentais, sendo que o melhor ajuste de dados experimentais foi obtido com um EEC contendo três constantes de tempo em paralelo (**Fig. 18D**): $R_{CT} // C_{dl}$ representam a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada respectivamente; $R_I // CPE_I$, nesse caso, descreve a superfície modificada da calcopirita; R_d / CPE_d relacionam-se com o processo de difusão observado na região de baixa frequência. Os valores dos parâmetros para ambos os EEC são mostrados na **Tabela 5**.

Num EEC utilizado para interpretação de interfaces eletrodo / solução, o capacitor (C) muitas vezes é substituído por um elemento de fase constante (CPE,

do inglês “Constant Phase Element”), para indicar um comportamento não ideal da superfície do eletrodo. O CPE consiste de dois parâmetros: CPE-T, admitância que está relacionada com a capacitância e o expoente (CPE-P ou n). O valor do expoente n indica diferentes características do sistema, sendo que n = 1 corresponde a um capacitor, n = 0,5 sugere difusão⁶⁹ ou eletrodos porosos.⁷⁰⁻⁷²

Valores de n entre 0,5 e 1 estão associados com a distribuição heterogênea de propriedades elétricas de camadas, óxidos, filmes, revestimentos etc.,⁷³ ou heterogeneidade, rugosidade ou distribuição não homogênea de corrente na superfície do eletrodo.^{74,75}

Tabela 5: Parâmetros dos elementos dos EEC obtidos para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina.

tempo /h	R_s / Ω	R_{CT} / Ω	$\frac{CPE_{dl}-T}{S s^{(n-1)}}$ or C_{dl}/F	n	R_l / Ω	$\frac{CPE_l-T}{S s^{(n_l-1)}}$	n_l	R_d / Ω	$\frac{CPE_d-T}{S s^{(n_d-1)}}$	n_d	χ^2 ^a
14	218	$3,8 \times 10^4$	$4,5 \times 10^{-6}$	0,78	$9,5 \times 10^4$	$5,10 \times 10^{-6}$	0,81				$1,14 \times 10^{-3}$
29	218	$3,9 \times 10^4$	$4,4 \times 10^{-6}$	0,78	$9,3 \times 10^4$	$4,8 \times 10^{-6}$	0,81				$9,8 \times 10^{-4}$
43	211	$2,7 \times 10^4$	$5,5 \times 10^{-6}$	0,76	$9,5 \times 10^4$	$8,1 \times 10^{-6}$	0,76				$9,6 \times 10^{-4}$
67	212	$1,2 \times 10^4$	$2,1 \times 10^{-6}$		$2,6 \times 10^3$	$1,8 \times 10^{-5}$	0,69	$2,0 \times 10^5$	$1,2 \times 10^{-4}$	0,55	$4,8 \times 10^{-4}$
82	212	$1,7 \times 10^4$	$1,4 \times 10^{-6}$		$5,3 \times 10^3$	$1,2 \times 10^{-5}$	0,70	$2,2 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{-4}$	0,57	$4,4 \times 10^{-4}$
97	212	$1,9 \times 10^4$	$2,5 \times 10^{-6}$		$4,1 \times 10^3$	$1,3 \times 10^{-5}$	0,71	$2,1 \times 10^5$	$1,5 \times 10^{-4}$	0,58	$1,3 \times 10^{-4}$

^a Variação do erro residual; s é a frequência complexa e no domínio da frequência $s \equiv j\omega$ e n_l , n e n_d são os expoentes.

Fonte: Autor

O valor de resistência da solução é coerente com a baixa concentração de sais presentes na solução ácida, o que implica em uma baixa força iônica ($\sim 0,08 \text{ mol L}^{-1}$).

Para $t \leq 43$ horas, os valores de $CPE_{dl}-T$ estão próximos de $10^{-6} \text{ S s}^{(n-1)}$, coerentes com os valores de capacitância da dupla camada e os valores de n são aproximadamente 0,78, indicando uma superfície rugosa com distribuição heterogênea de carga sobre a superfície do eletrodo. Os valores de R_{CT} diminuem ligeiramente quando a camada de óxidos tem sua influência diminuída. Ainda, para

tempos longos, o ajuste nesta região de frequências foi melhor utilizando um capacitor em lugar do elemento de fase constante. Entre 43 e 67 horas, os valores de R_l diminuem de quase uma ordem de grandeza, indicando a mudança de uma camada de óxido para uma superfície de calcopirita modificada. Os valores de n_l diminuem, sugerindo que uma camada mais heterogênea foi formada. Para $t \geq 67$ horas, na região de baixa frequência, é observada uma resposta que sugere difusão, uma vez que os valores de n_d estão entre 0,5 – 0,6. Os valores de resistência de difusão estão em torno de $10^5 \Omega$ e podem ser associados ao transporte de íons através da camada que, conforme descrito anteriormente, pode ser constituída por polissulfetos ou sulfetos deficientes em metal ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$).

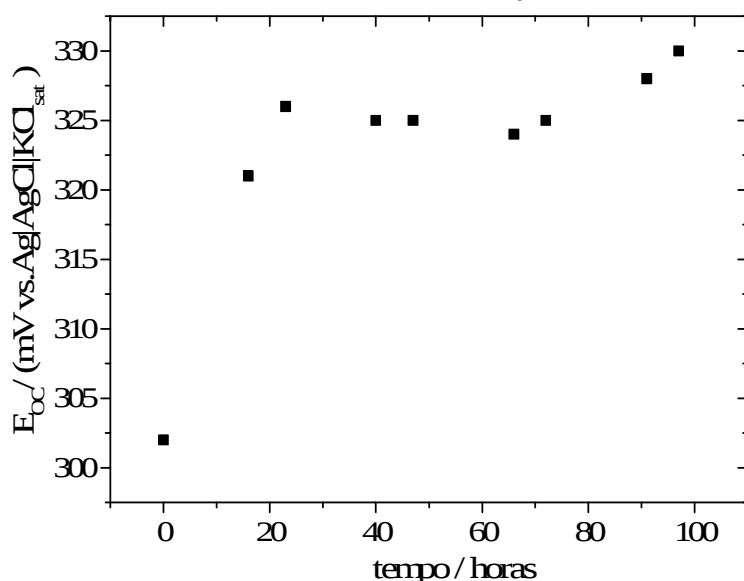
Conforme discutido anteriormente, o gráfico do potencial de circuito aberto em função do tempo obtido para o eletrodo modificado com calcopirita é influenciado pela presença da camada de óxidos metálicos formada naturalmente na superfície do mineral, sendo essa influência menos importante para maiores tempos de imersão. A contribuição desta camada depende de quanto oxidada está a superfície do sulfeto mineral no início do experimento, da composição da solução salina e, conseqüentemente, do tempo de imersão. Em geral, a influência desta camada perde significado entre 14 e 43 horas de imersão nas soluções salinas utilizadas no presente trabalho.

Sequencialmente, foi realizado ensaio com eletrodo rotatório de calcopirita em solução salina ácida e velocidade de 1500 rpm com o objetivo de avaliar a influência da agitação no comportamento das possíveis camadas que se formam na superfície da calcopirita. Essa velocidade de rotação foi escolhida porque representa uma velocidade de rotação intermediária capaz de alterar significativamente a espessura da camada de difusão e, portanto, o transporte de espécies em solução aquosa (em geral, em solução aquosa, usa-se de 400 a 3600 rpm). Tal avaliação é possível pela maior facilidade com que as espécies solúveis chegam à superfície do eletrodo ou são removidas da superfície para o interior da solução.

A **Figura 19** mostra a evolução do potencial de circuito aberto durante as quase 100 horas de experiência. Foi possível observar um aumento de aproximadamente 25 mV para os valores de potencial em circuito aberto nas primeiras 30 h de ensaio, entretanto após esse tempo o potencial permanece praticamente constante até o final do experimento. Os valores de potencial foram

superiores aos encontrados no ensaio com eletrodo estático após 67 h (**Fig. 17**), sugerindo que o transporte de oxigênio e íons ferrosos para a superfície do eletrodo pode estar facilitando o ataque químico à calcopirita ou as reações eletroquímicas envolvendo íon ferroso, calcopirita e oxigênio.

Figura 19 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo rotatório (1500 rpm) de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina.

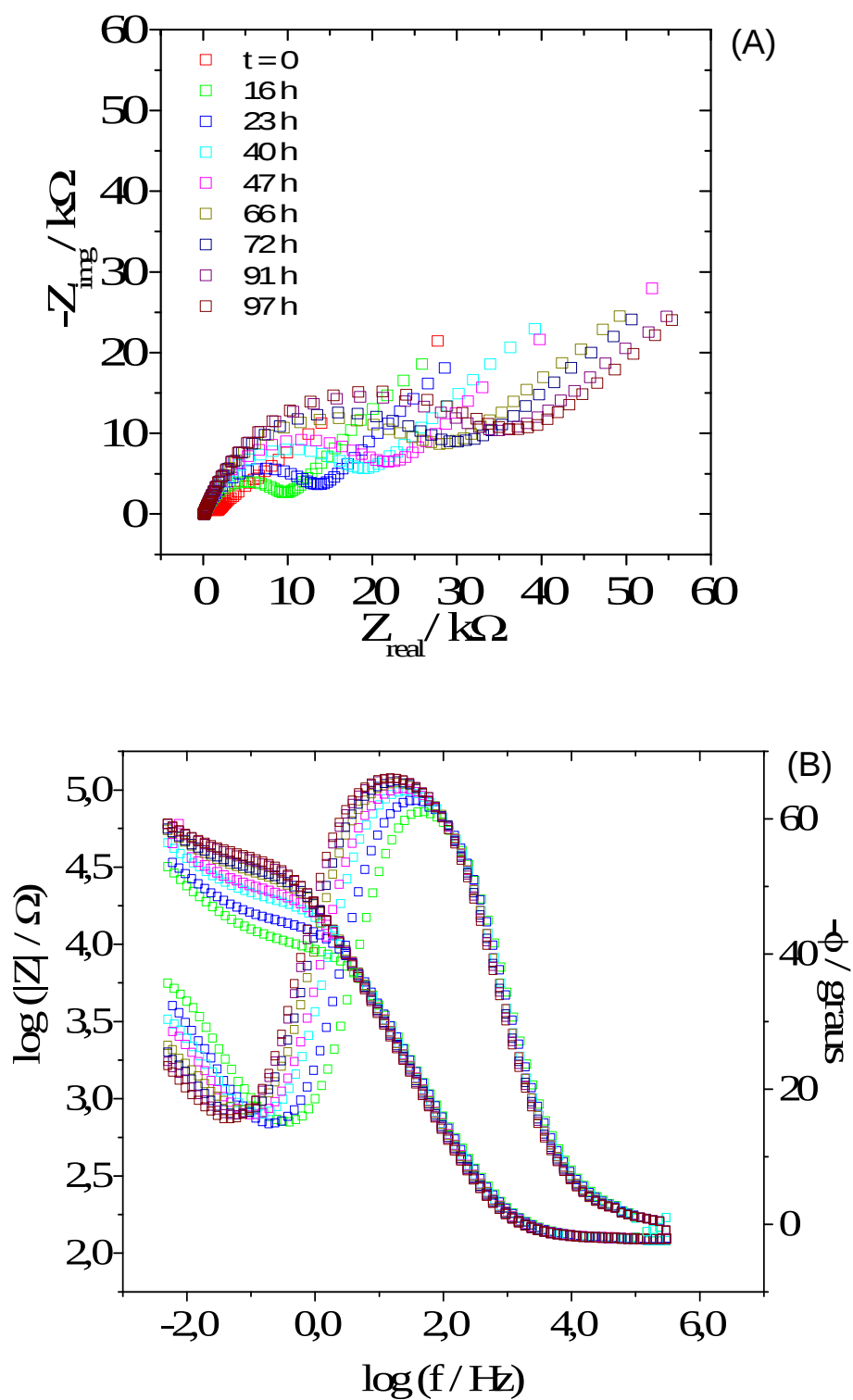


Fonte: Autor

Os diagramas de impedância para o eletrodo de disco rotatório de pasta de carbono modificado com calcopirita na solução salina ácida estão mostrados na **Figura 20**. O gráfico de Nyquist (**Fig. 20A**) indica um aumento do semicírculo capacitivo com o tempo e os valores de impedância real no final do experimento ($\sim 40 \text{ k}\Omega$) são superiores aqueles encontrados no ensaio com o eletrodo estático na mesma condição ($\sim 20 \text{ k}\Omega$). O aumento da impedância real do eletrodo, neste caso, foi interpretado como resultado do processo de dissolução da calcopirita, no qual ocorre a liberação preferencial de íons de ferro, modificando a superfície do mineral de modo a ter uma superfície mais resistiva. Íons cuprosos ou cúpricos também podem ser liberados, resultando na formação de uma superfície composta, provavelmente, por uma camada não estequiométrica enriquecida em enxofre (polissulfetos, sulfetos deficientes em metal), conforme descrito em vários trabalhos.²⁹ Além disso, também é possível observar a característica de difusão desde a primeira medida, indicando a relativa facilidade de transporte dos íons

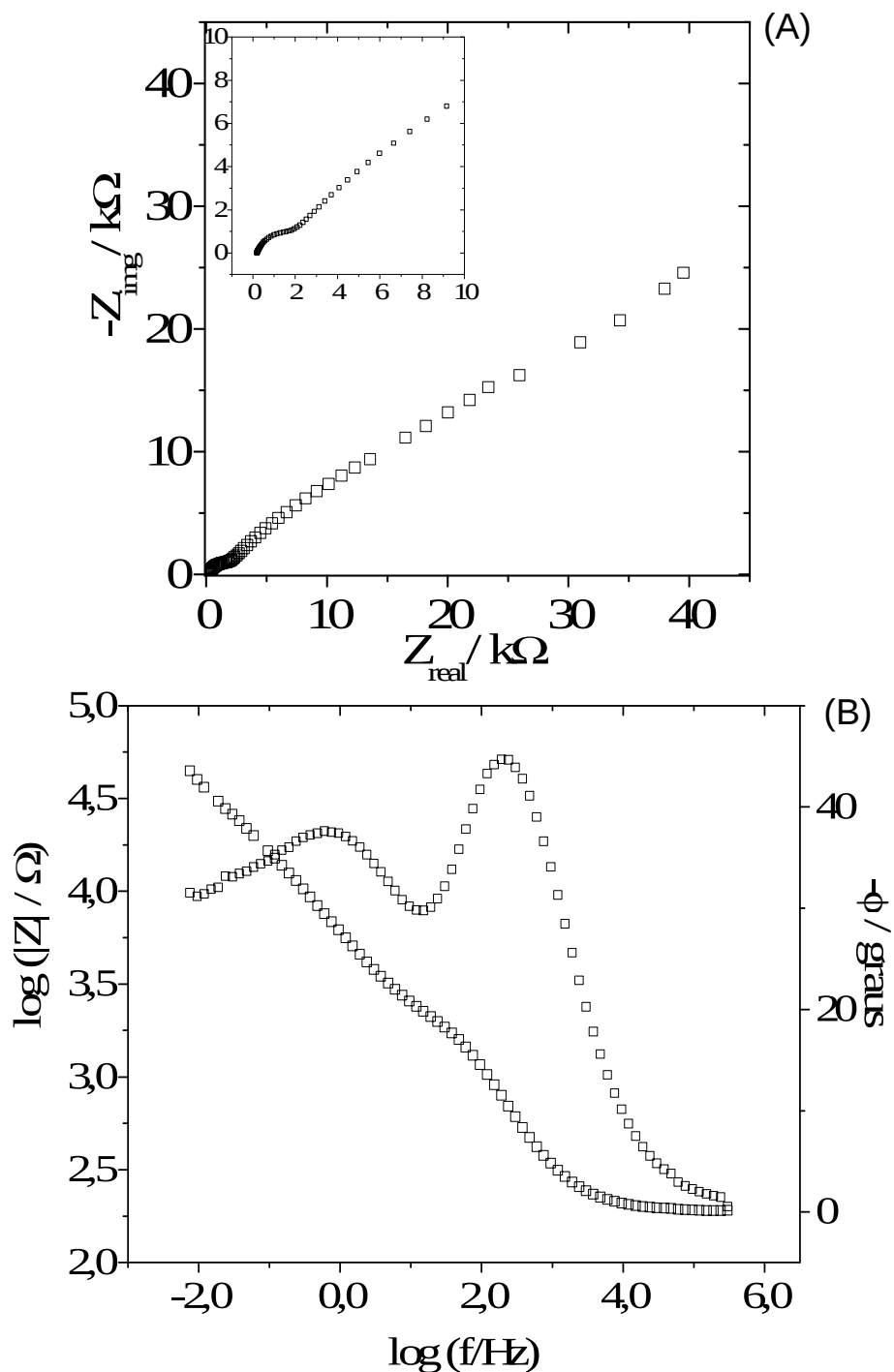
liberados a partir da superfície em direção à solução e vice-versa e a possível dissolução dos óxidos. Nesta condição, sabe-se que a dissolução dos óxidos metálicos é facilitada e que precipitados de oxi-hidróxido de ferro eventualmente formados não permanecem aderidos à superfície do eletrodo, uma vez que íons férricos são transportados para o interior da solução. Dessa forma, provavelmente, os sulfetos deficientes em ferro prevalecem na superfície, mais resistentes ao processo dissolutivo. Corroborando com a hipótese de formação de camadas mais refratárias, as figuras de Bode (**Fig.20B**) mostram um aumento do ângulo de fase e o deslocamento das constantes de tempo para regiões de mais baixas frequências, o que dificulta a transferência de carga. É possível verificar a presença de duas constantes de tempo, sendo que a constante de tempo na região de mais altas frequências foi novamente atribuída aos processos de transferência de carga que ocorrem na interface calcopirita / solução, já discutidos anteriormente. A constante de tempo observada em frequências ($< 0,1$ Hz) provavelmente se deve a um processo de difusão de íons de ferro através da camada de sulfetos deficientes em metais.

Figura 20 - Gráficos para eletrodo rotatório (1500 rpm) de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina: **(A)** no plano complexo e **(B)** gráficos de Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.



A **Figura 21**, apresentada na sequência, refere-se a um ensaio com eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita sobre o qual foi imposto um potencial correspondente à média do potencial misto obtido durante o ensaio com eletrodo estático (**Figura 17**). O objetivo foi avaliar o comportamento da superfície da calcopirita quando submetida à imposição do potencial igual a +0,276 V, com embasamento em estudos já mencionados na introdução sobre efeito de baixos potenciais sobre a dissolução da calcopirita. Em estudos recentes⁵³ sobre calcopirita na ausência de bactéria também indicam o favorecimento dos processos redutivos desse sulfeto em potenciais $< -0,3 \text{ V} / \text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ resultando na formação de sulfetos secundários como a calcocita (Cu_2S) que é de mais fácil dissolução e que pode ser convertida em covelita.⁵⁴ Por esse processo, a superfície da calcopirita perderia principalmente ferro e ter-se-ia o enriquecimento em espécies com enxofre, na forma de sulfetos mais refratários como covelita ou polissulfetos.⁵⁴

Figura 21 - Gráfico para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com imposição de potencial 0,276 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat) durante 4 horas: **(A)** no plano complexo e **(B)** gráficos de Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.



Fonte: Autor

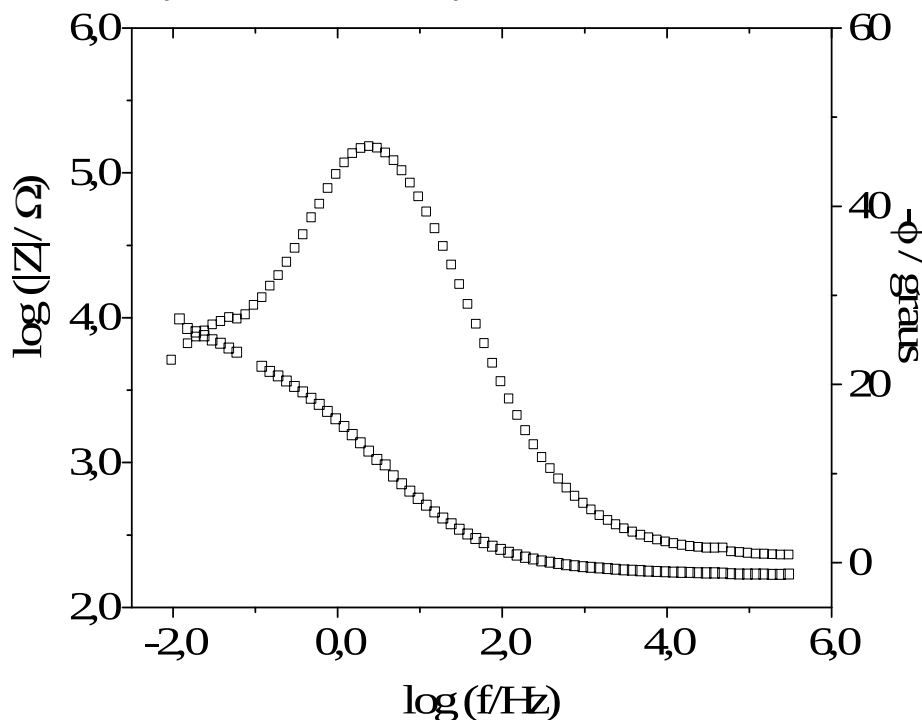
O gráfico de Nyquist (**Fig. 21A**) mostra um semicírculo de pequeno diâmetro comparado aos demais descritos até aqui, apresentando uma impedância real ao redor de 4 k Ω . Nas representações de Bode (**Fig. 21B**) é possível observar uma diminuição considerável nos valores de ângulo de fase e a presença de duas constantes de tempo. A constante na região de médias frequências continua sendo atribuída aos processos de oxidação / redução que ocorrem na superfície do eletrodo, entretanto é importante destacar que essa constante foi deslocada para a região de mais altas frequências em relação aos ensaios realizados com os eletrodos estático e rotatório. Essa observação é um indicativo de que a superfície do sulfeto mineral pode ter sido ativada pelos processos de redução prolongada em potencial controlado. O gráfico de módulo de impedância em função da frequência na região de frequências mais baixas ($f < 1$ Hz) sugere um processo de difusão, no entanto pelo ângulo de fase (~ 35 graus) fica difícil essa atribuição. Por outro lado também se verifica que em frequências mais baixas ocorre uma mudança nos gráficos de impedância no plano complexo que sugere se afastar do processo de difusão em solução. Esses resultados indicam possível ativação da superfície, dissolução ou transformação dos óxidos presentes na superfície da calcopirita pela imposição do potencial. Ensaios de lixiviação química realizados em frascos agitados mostraram valores elevados de recuperação de cobre e foram obtidos em circuito aberto (ensaios em batelada) pela simples manutenção de um baixo potencial redox em solução.³⁹ É provável que os íons ferrosos juntamente com íons cúpricos produzidos pela dissolução de óxidos de cobre facilitaram a dissolução da calcopirita.³⁹

Estudos de avaliação da superfície do eletrodo, de espécies presentes em solução e nas proximidades do eletrodo seriam importantes para complementar as informações obtidas até o momento, entretanto, como caráter exploratório, o ensaio com imposição de potencial mostrou-se bastante promissor.

De maneira complementar, foi realizado ensaio com imposição de um potencial negativo de -350 mV. O gráfico de Bode ângulo de fase (**Figura 22**) para esse ensaio mostra apenas uma constante de tempo que foi atribuída às reações interfaciais na superfície da calcopirita. Entretanto, foi possível observar um grande deslocamento dessa constante para a região de mais baixas frequências, indicando uma superfície altamente resistiva. Portanto, a imposição de valores negativos de

potencial leva a formação de produtos mais refratários na superfície da calcopirita que necessitariam ser oxidados para que a superfície tivesse uma ativação.

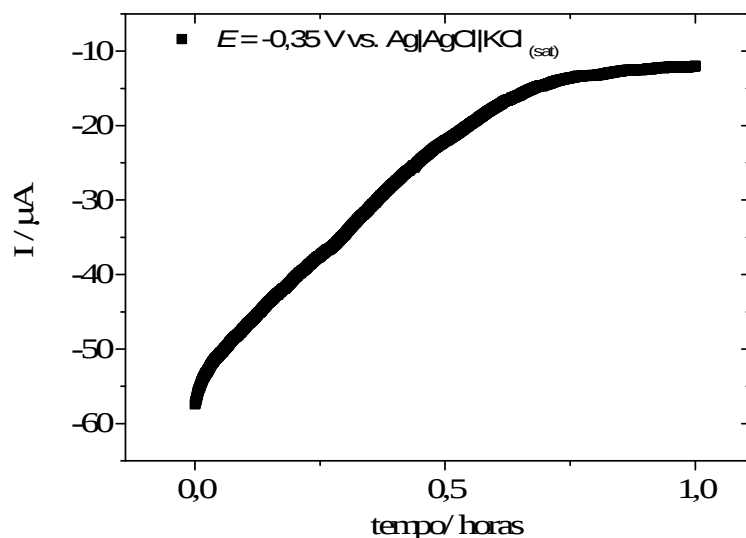
Figura 22 - Gráfico de Bode ângulo de fase para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com imposição de potencial -350 mV.



Fonte: Autor

Antes da realização do ensaio de impedância eletroquímica apresentado anteriormente (**Figura 22**), foi realizado ensaio de cronoamperometria (**Figura 23**) com imposição de -350 mV para avaliação do comportamento da corrente elétrica. Foi possível observar que a corrente é negativa durante a imposição desse valor de potencial, indicando que a superfície do sulfeto mineral está passando por um processo redutivo. Para todos os outros potenciais impostos, as correntes foram negativas, porém com valores maiores valores absolutos.

Figura 23 - Gráfico de corrente em função do tempo para imposição de potencial -350 mV.

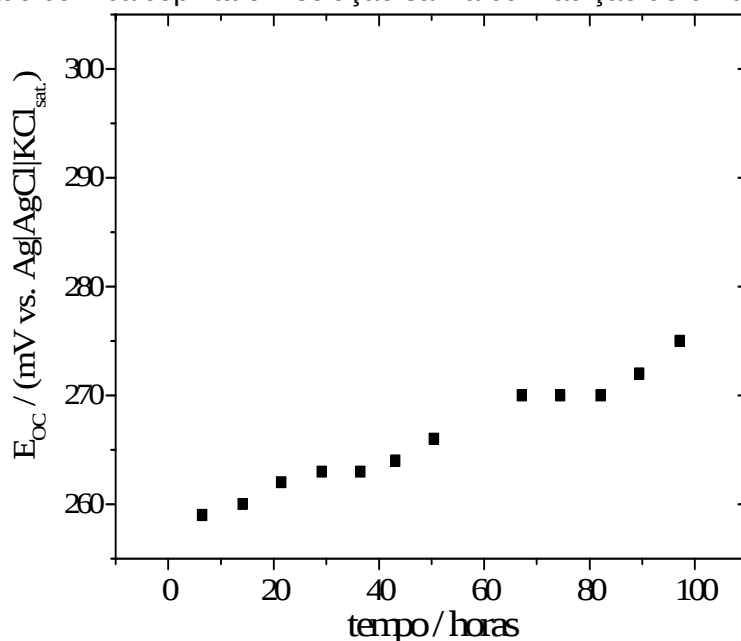


Fonte: Autor

V.3 ENSAIOS COM EPC-CALCOPIRITA NA PRESENÇA DE ÍONS FERROSOS

A **Figura 24** mostra a variação do E_{oc} para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita na solução salina contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$.

Figura 24: Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{oc}) para o eletrodo estático de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de 0.100 mol L^{-1} de Fe^{2+} .

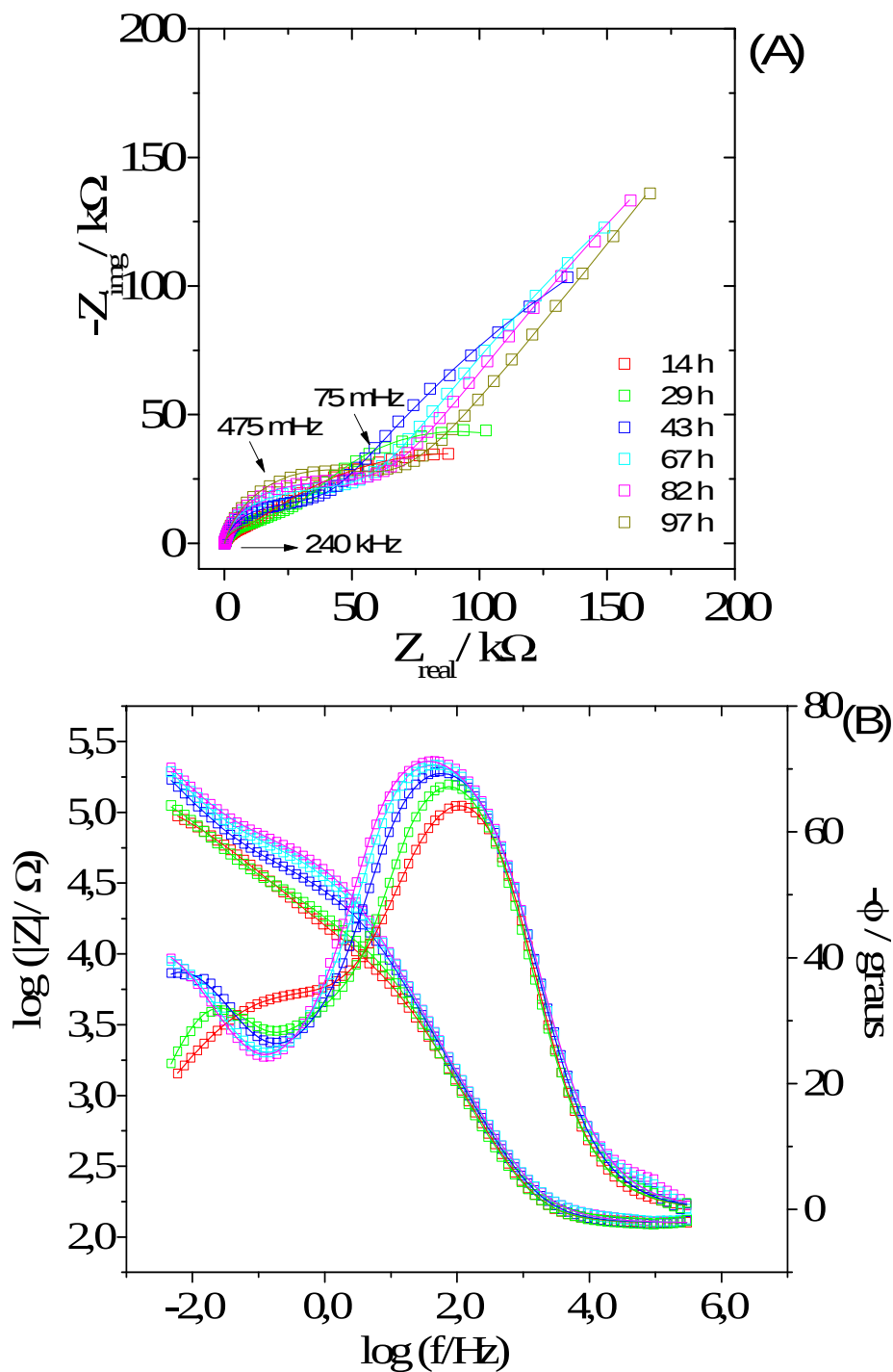


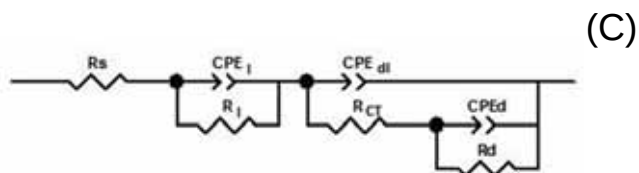
Fonte: Autor

Esse gráfico mostra que o potencial aumentou aproximadamente 15 mV de modo linear com o tempo de imersão. Esta variação de potencial é menor do que a observada para o eletrodo modificado com calcopirita em solução salina e o valor de potencial de circuito aberto ao final do experimento também foi menor. Tal fato sugere que os íons ferrosos adicionados à solução não se oxidam rapidamente, situação que ocasionaria um aumento da concentração de íons Fe^{3+} e, conseqüentemente, uma elevação do potencial redox da solução, no entanto a formação de íons férricos não pode ser descartada. De forma qualitativa sabe-se que uma pequena variação na concentração de íons Fe^{3+} alteraria pouco o potencial da solução, além do que íons Fe^{3+} reagem com a calcopirita se reduzindo a Fe^{2+} o que favorece a manutenção de um potencial menor, principalmente na presença de quantidades mínimas de íons cúpricos.⁵³ Portanto, a manutenção de baixos valores de potencial no presente ensaio sugere que os íons férricos formados (química ou eletroquimicamente) podem reagir com a calcopirita se reduzindo a íons ferrosos. A manutenção desses potenciais baixos é favorável à dissolução do sulfeto mineral, conforme mencionado anteriormente.

A **Figura 25** mostra os diagramas de EIS obtidos para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita e imerso em solução salina com adição de 0,100 mol L⁻¹ de íons ferrosos na ausência de bactérias, na presença de íons cúpricos.

Figura 25 - Gráficos de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de 0.100 mol L^{-1} de íons ferrosos: **(A)** plano complexo experimentais (símbolos) e ajustados (linhas sólidas) e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência. **(C)** EEC utilizado no ajuste dos dados.





Fonte: Autor

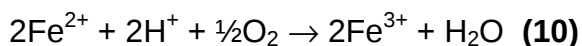
Os gráficos do plano complexo (**Fig. 25A**) mostraram dois semicírculos capacitivos para tempos de imersão inferiores a 29 horas, com valores de impedância real mais elevados do que os obtidos para os ensaios realizados em solução salina. Para tempos de imersão mais longos, estes semicírculos foram convertidos em um único semicírculo capacitivo com valor de impedância real próximo de 70 k Ω , seguido de uma componente característica de difusão. As representações de Bode módulo de impedância e do ângulo de fase (**Fig. 25B**) mostraram ao menos duas constantes de tempo para tempos de imersão inferiores a 29 h. A primeira foi relacionada aos processos interfaciais, que poderiam envolver redução de calcopirita / oxidação de íons ferrosos e redução de oxigênio / H^+ e Fe^{3+} , com aumento do ângulo de fase para -70 graus e deslocamento do máximo de 100 para 30 Hz. A segunda constante de tempo, observada na região de baixas frequências, apresentou um ângulo de fase muito baixo que pode estar relacionado com a camada de óxido metálico ainda presente na superfície, já discutida anteriormente para o eletrodo modificado com calcopirita em solução salina ácida. Porém, deve-se fazer a ressalva de que nesse caso, a camada de óxido parece influenciar menos do que na ausência de íons ferrosos, uma vez que para $t < 30$ h, foram observados valores de ângulo de fase bem inferiores aos encontrados nos ensaios anteriores.

Em $t > 43$ h, a segunda constante adquire uma característica de difusão e, portanto, foi associada com a transferência de massa de espécies a partir da superfície do eletrodo. Nesta situação, o processo de difusão torna-se também evidente no módulo de impedância para região de baixa frequência (**Fig. 25B**). Portanto, presume-se que para os tempos de imersão mais curtos, a difusão ocorre no interior dos poros da camada de óxido metálico e para tempos mais longos esse processo parece ocorrer através da camada formada pela modificação da superfície da calcopirita causada pela sua dissolução. Ghahremaninezhad, Dixon e Asselin⁷⁶ atribuíram este processo de difusão ao transporte de íons Fe^{3+} / Fe^{2+} através dos

poros da camada passiva, provavelmente rica em enxofre, presente na superfície da calcopirita. No entanto, no presente trabalho a camada formada não pode ser considerada passiva, pois a superfície do eletrodo não está bloqueada, concordantemente com o observado na literatura.^{36,52}

O eletrodo modificado com calcopirita e contendo íons ferrosos na solução salina produz um sistema mais complexo, uma vez que agora a reação $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ teoricamente poderia ocorrer tanto sobre as partículas de grafite como com as de calcopirita. Entretanto, os ensaios realizados somente com o eletrodo de pasta de carbono na presença de íons ferrosos mostraram valores de resistência muito maiores do que os encontrados no presente ensaio. Sendo assim, parece que a proporção de calcopirita presente na pasta de carbono é suficiente para favorecer a ocorrência de reações com o sulfeto mineral. Isso é sugerido porque o máximo do ângulo de fase do eletrodo modificado na ausência de íons ferrosos está em 100 Hz e na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ o valor do máximo se desloca de 100 Hz para ao redor de 30 Hz com o tempo de imersão, ou seja, em tempos curtos assume valor igual a calcopirita sem a presença de íons ferrosos.

Deve ser ressaltado que para tempos de imersão maiores do que 82 h foi observada certa turbidez na solução que também pode influenciar na formação de camadas na superfície do eletrodo. Essa observação pode ser qualitativamente explicada com base no comportamento químico das soluções salinas contendo íons ferrosos. O ligeiro aumento do potencial de circuito aberto (**Fig. 24**) pode ser relacionado com a lenta oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} por ação do oxigênio.⁴¹ A oxidação de íons ferrosos por oxigênio ocorre de acordo com a reação 10:



Essa reação provoca um aumento no pH da solução devido à remoção de prótons do meio. Uma vez que as medidas são realizadas sem agitação, a oxidação de íons ferrosos depende fortemente da difusão do oxigênio.⁴¹ O fato do pH da solução não ter sido corrigido durante o ensaio pode ter induzido a hidrólise dos íons férricos que se inicia em valores de pH próximos de 1, formando diferentes espécies carregadas em meio ácido.⁴¹ O processo químico evolui para a formação de um material gelatinoso e / ou precipitados, dependendo da concentração íons Fe^{2+} .

Entretanto, como não foi observada a formação de precipitados no presente ensaio, é provável que tenha sido formada uma camada de oxi-hidróxidos de ferro com características de gel na superfície do eletrodo sendo evidente somente para tempos de imersão mais longos. Entretanto, considerando a dificuldade de visualização a olho nu desse material gelatinoso, não se pode afirmar que essa camada não tenha sido formada em tempos mais curtos. Porém, independentemente do momento de formação, essa camada gelatinosa parece não exercer grande influência na forma dos diagramas de EIS.

As medidas de impedância foram analisadas por meio de diferentes EEC: observou-se que circuitos com um processo de transferência de carga e transporte de massa em camada ou em solução forneceram valores de χ^2 da ordem de 10^{-3} e, porém, não ajustaram todo o intervalo de frequências; o melhor ajuste foi o obtido com o circuito da **Figura 25C** para as medidas realizadas até 82 horas. Os valores dos parâmetros do EEC estão mostrados na **Tabela 6**. Esse circuito sugere a existência de um filme cobrindo a superfície do eletrodo representado pelo sub-circuito (R_1CPE_1), o processo de transferência de carga envolvendo calcopirita / íons Fe^{2+} e oxigênio / H^+ e um processo de transporte, com valores de n_d que se afastam do valor esperado (0,5), exceto para o tempo mais curto, de modo que embora este circuito tenha dado resultados de ajuste melhores, pode também não ser o verdadeiro circuito para esse sistema. Até o momento ainda não temos clara as razões para tal comportamento e esse circuito se torna apenas mais uma sugestão, especialmente porque não conseguimos detectar experimentalmente a presença da camada.

Tabela 6: Parâmetros de ajuste obtidos para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita imerso em solução salina com adição de 0,100 mol L⁻¹ de íons ferrosos.

tempo/ h	R_s / Ω	R_l / Ω	$CPE_l-T/$ $S s^{(n_l-1)}$	n_l	R_{CT} / Ω	$CPE_{CT}-T/$ $S s^{(n-1)}$	n	R_d / Ω	$CPE_d-T/$ $S s^{(n_d-1)}$	n_d	χ^2 ^a
14	126	$1,0 \times 10^3$	$2,3 \times 10^{-5}$	0,75	$7,2 \times 10^3$	$3,0 \times 10^{-6}$	0,91	$1,6 \times 10^5$	$3,2 \times 10^{-5}$	0,49	$4,8 \times 10^{-6}$
29	126	$1,8 \times 10^4$	$2,2 \times 10^{-5}$	0,73	$9,1 \times 10^3$	$3,7 \times 10^{-6}$	0,90	$1,3 \times 10^5$	$8,2 \times 10^{-5}$	0,73	$2,8 \times 10^{-4}$
43	126	$2,0 \times 10^4$	$1,8 \times 10^{-5}$	0,74	$1,8 \times 10^4$	$3,4 \times 10^{-6}$	0,89	$5,6 \times 10^5$	$5,7 \times 10^{-5}$	0,64	$3,5 \times 10^{-4}$
67	126	$3,5 \times 10^4$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,73	$1,7 \times 10^4$	$3,1 \times 10^{-6}$	0,97	$1,1 \times 10^6$	$5,6 \times 10^{-5}$	0,64	$4,0 \times 10^{-4}$
82	126	$3,6 \times 10^4$	$1,2 \times 10^{-5}$	0,72	$2,4 \times 10^4$	$2,9 \times 10^{-6}$	0,96	$1,4 \times 10^6$	$5,4 \times 10^{-5}$	0,65	$6,9 \times 10^{-4}$

^a Variação do erro residual; s é a frequência complexa e no domínio da frequência $s \equiv j\omega$, e n_l , n e n_d são os expoentes.

Fonte: Autor

A adição de íons ferrosos favorece a dissolução da calcopirita por razões já mencionadas anteriormente.⁵³ Essa dissolução foi considerada na análise dos dados de impedância sob esta condição, além das contribuições do óxido metálico formado naturalmente na superfície da calcopirita e da modificação superficial como consequência do processo de dissolução.

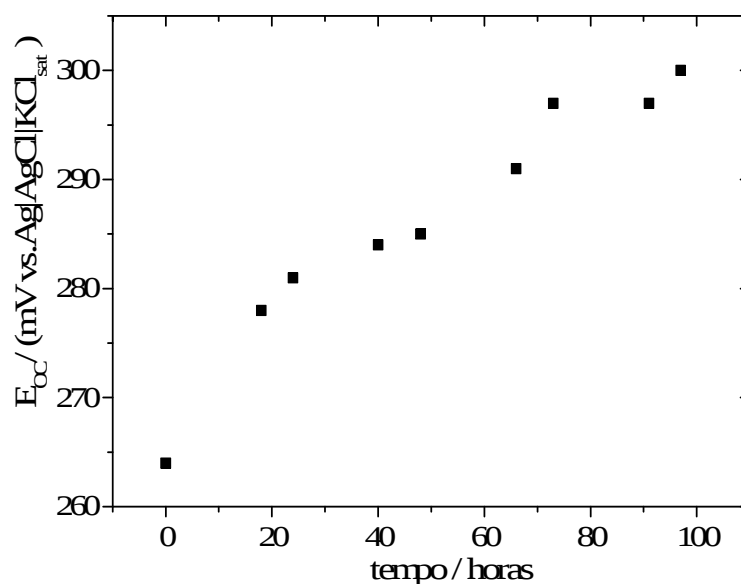
É importante ressaltar que a superfície da calcopirita evolui lenta e continuamente no decorrer de 97 horas e não foi possível visualizar separadamente as diferentes contribuições nos diagramas de impedância. Os valores de R_{CT} aumentaram com o tempo de imersão e, inicialmente, foram menores do que os obtidos para o eletrodo com calcopirita em solução ácida, o que reflete a atuação favorável dos íons ferrosos para a dissolução do mineral. Para $t \geq 67$ horas, quando a influência da camada de óxido diminui, os valores de R_{CT} são maiores do que na ausência de íons ferrosos, o que pode estar refletindo o efeito da camada formada como resultado da modificação da superfície do mineral devido ao processo de dissolução.^{36,52,77}

No ensaio de lixiviação de calcopirita na mesma concentração de íons ferrosos, a formação de jarositas e enxofre foi detectada por XRD após 7 dias, o que significa que essas fases foram previamente formadas. Coerentemente, os valores de admitância para a dupla camada elétrica estão em torno de $10^{-6} S s^{n-1}$ e o expoente é aproximadamente 0,9, o que pode ser associado com a distribuição

heterogênea da corrente na superfície do eletrodo. A resistência da camada, R_i , aumenta com o tempo enquanto a admitância permanece quase constante. O expoente está ao redor de 0,73 indicando a distribuição heterogênea das propriedades elétricas da camada. Em baixas frequências, a constante de tempo apresentou variação do expoente de acordo com o tempo de imersão: 0,5 em 14 horas (típico de processo de difusão); 0,7 em 29 horas e 0,6 para tempos mais longos. A resistência correspondente aumenta continuamente. Ainda é importante ressaltar que os íons ferrosos no início do ensaio parecem ter atuado tanto na diminuição da resistência à transferência de carga para a constante em altas frequências como na diminuição do efeito das camadas de óxidos presentes na superfície. Portanto, os íons ferrosos nessa concentração tem um efeito inicial de ativação da superfície do sulfeto mineral. Não está claro o mecanismo de ação dos íons ferrosos neste caso, no entanto, se conhece da literatura é que o baixo potencial redox (dado pela pequena razão $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) favorece a dissolução da calcopirita por formar intermediários menos refratários (calcocita, por exemplo), especialmente na presença de íons cúpricos.

Na sequência, ainda utilizando solução salina ácida com adição de 0,100 mol L^{-1} de íons ferrosos, foi realizado ensaio com eletrodo rotatório modificado com calcopirita em velocidade de rotação do eletrodo igual a 1500 rpm. A evolução do potencial em função do tempo para esse ensaio é mostrada na **Figura 26**.

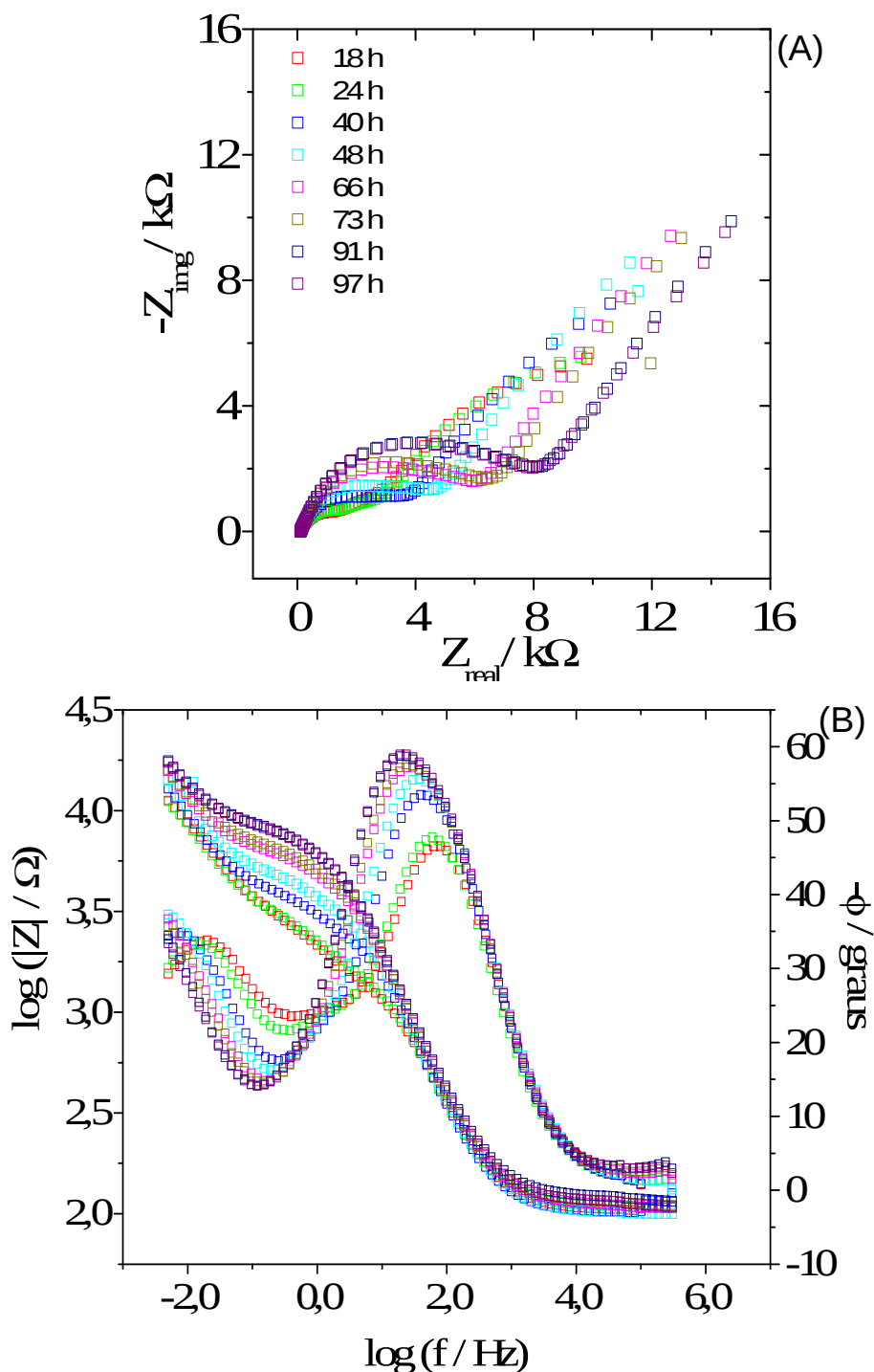
Figura 26 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo rotatório de pasta de carbono modificado com calcopirita (1500 rpm) em solução salina com adição de 0.100 mol L^{-1} de íons ferrosos.



Fonte: Autor

A **Fig. 26** mostra valores de potencial superiores aos encontrados no ensaio com eletrodo estático realizado anteriormente (**Fig.24**). Essa diferença poderia ser explicada pela maior facilidade de chegada dos íons ferrosos e oxigênio à superfície da calcopirita, ocasionando interações capazes de provocar uma maior ativação do sulfeto mineral. Deve-se considerar que a maior oxigenação obtida com a rotação do eletrodo pode proporcionar uma oxidação mais intensa dos íons ferrosos a férricos e, conseqüentemente um aumento nos valores de potencial. A maior dissolução dos óxidos previamente formados pode decorrer do transporte de H^+ para a superfície do eletrodo. Entretanto, esses valores não parecem ser suficientemente elevados para provocar precipitação de íons férricos, que podem reagir com calcopirita e retornar a Fe^{2+} , principalmente, porque a rotação do eletrodo evita o acúmulo de íons férricos nas proximidades do eletrodo. Os diagramas de EIS obtidos para essa condição estão mostrados na **Figura 27**.

Figura 27 - Gráficos de impedância para eletrodo rotatório de pasta de carbono modificado com calcopirita (1500 rpm) em solução salina contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$: **(A)** plano complexo e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase.

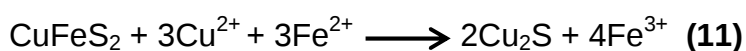


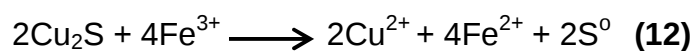
Fonte: Autor

Os gráficos de Nyquist (**Fig. 27A**) para essa condição mostram um semicírculo que aumenta com o tempo de imersão seguido de uma componente que sugere um processo de difusão. Entretanto, embora ocorra um aumento desses semicírculos, o valor máximo atingido para impedância real é próximo de 8 kΩ, muito

inferior ao observado para o ensaio com eletrodo estático, e também inferior ao obtido na ausência de íons ferrosos com eletrodo rotatório. As figuras de Bode (**Fig. 27B**) mostram uma pequena diminuição do ângulo de fase (de -70 para -60 graus) em relação ao ensaio anterior. É possível observar, uma vez mais, duas constantes de tempo. A primeira delas desloca-se, com o passar do tempo de imersão, de 100 para 20 Hz e foi atribuída a processos interfaciais na superfície do eletrodo que, para esse ensaio, tem ainda a participação adicional dos íons ferrosos e férricos. É importante ressaltar que com a rotação do eletrodo esses íons ferrosos e oxigênio podem interagir de maneira mais eficiente com a calcopirita presente na superfície. A influência dos íons ferrosos é observada pela comparação dos diagramas de EIS obtidos com o eletrodo rotatório na ausência (**Fig. 20**) e presença (**Fig. 27**) desses íons, onde se observa que a impedância real ao final do experimento diminuiu de cerca de 50 kΩ para 8 kΩ, uma vez que o meio ácido é o mesmo. A segunda constante de tempo comportou-se de maneira muito similar aquela descrita para o ensaio com eletrodo estático em solução contendo os íons ferrosos, sendo que para as primeiras 24 h foi atribuída à possível camada de óxido presente na superfície do sulfeto mineral e, para tempos de imersão superiores, apresentou uma característica de processo de difusão.

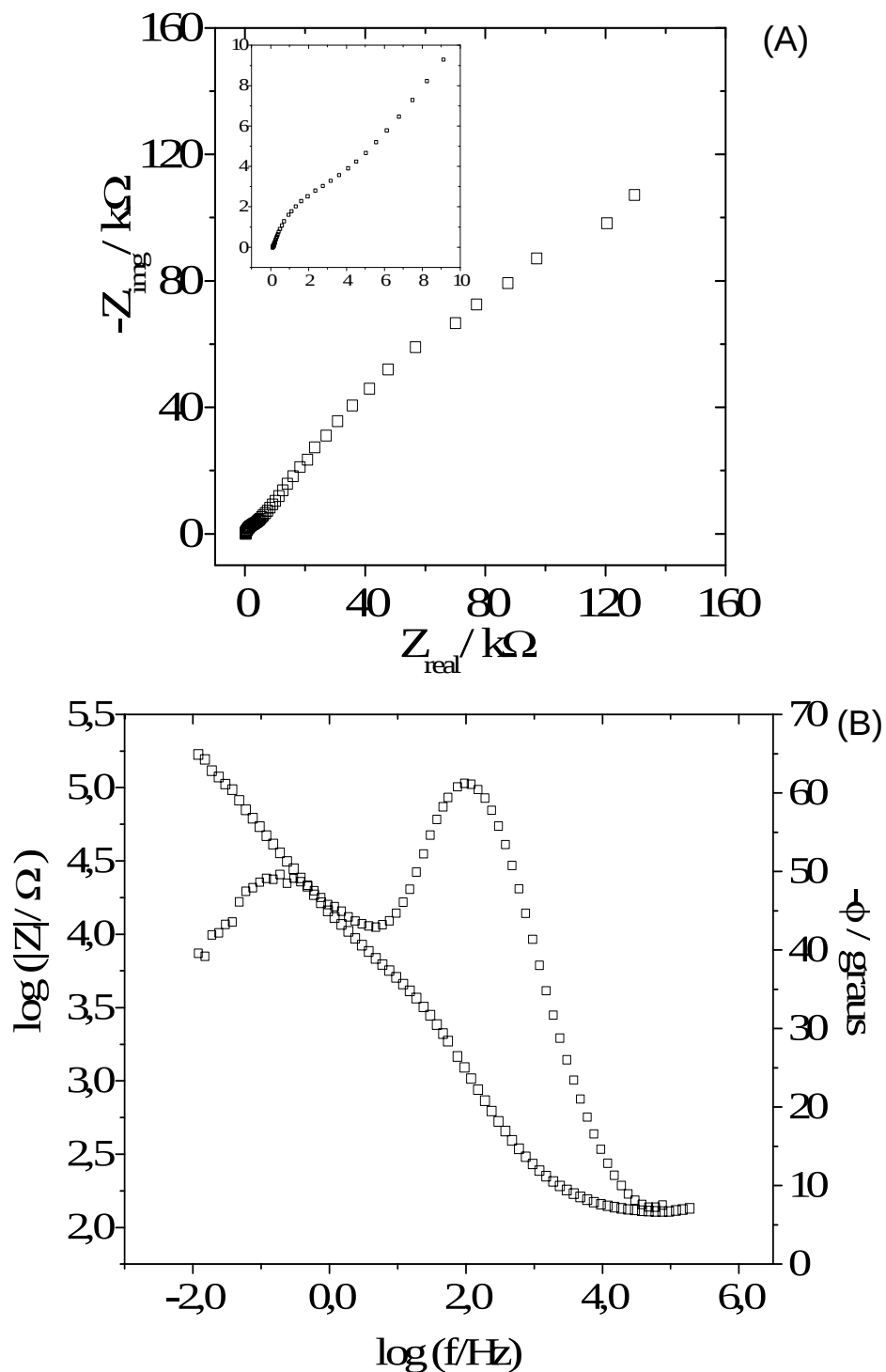
De um modo geral, fica evidente a ação dos íons ferrosos no sentido de ativar a superfície do sulfeto mineral devido aos baixos valores de impedância real observados. Também se percebe uma ligeira diminuição do tempo necessário para a diminuição da influência da camada de óxidos da superfície. Esses fatores parecem ter como origem as interações mais eficientes entre os íons ferrosos e a superfície da calcopirita que parecem, para essa concentração, evitar a formação de camadas que possam prejudicar a dissolução do sulfeto mineral. Na dissolução da calcopirita se formam também íons cúpricos que mesmo em pequena quantidade devem influenciar o processo de dissolução do mineral, embora não alterem o potencial redox da solução. A influência dos íons ferrosos e cúpricos já foi discutida anteriormente por Hiroyoshi e col.⁴² e sugere a formação de calcocita como intermediário de acordo com as reações:





A seguir foi realizado um ensaio com imposição de um potencial igual a 264 mV referente ao valor média dos potenciais mistos encontrados no ensaio com o eletrodo estático na presença de 0,100 mol L⁻¹ de íons ferrosos. Os diagramas de impedância foram obtidos para o eletrodo de calcopirita sem íons ferrosos e estão apresentados na **Figura 28**.

Figura 28 - Gráfico de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com imposição de potencial 0,264 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat): **(A)** plano complexo com ampliação na região de altas frequências e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.



Fonte: Autor

Os gráficos de Nyquist (**Fig. 28A**) mostraram um pequeno semicírculo seguido de uma componente que sugere difusão seguindo o semicírculo capacitivo. Os gráficos de Bode (**Fig. 28B**) apresentaram duas constantes de tempo. A primeira constante de tempo parece ser muito semelhante à encontrada nos ensaios anteriores realizados com solução contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos e, portanto, novamente foi associada a processos interfaciais que ocorrem na superfície da calcopirita. Esses processos podem estar ligados à dissolução parcial do sulfeto mineral pelo ataque ácido à superfície ou pela redução do mesmo devido ao potencial imposto. A segunda constante de tempo se deslocou ligeiramente para região de frequências mais baixas, apresentando valores de ângulo de fase próximos de 45-50 graus, sugerindo difusão, no entanto, em frequências mais baixas há um desvio desse comportamento.

Os valores de impedância real para esse ensaio foram muito semelhantes aos encontrados no ensaio com eletrodo rotatório indicando que imposição desse valor de potencial parece não ter sido mais significativa do que a utilização de um eletrodo rotatório imerso em solução contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

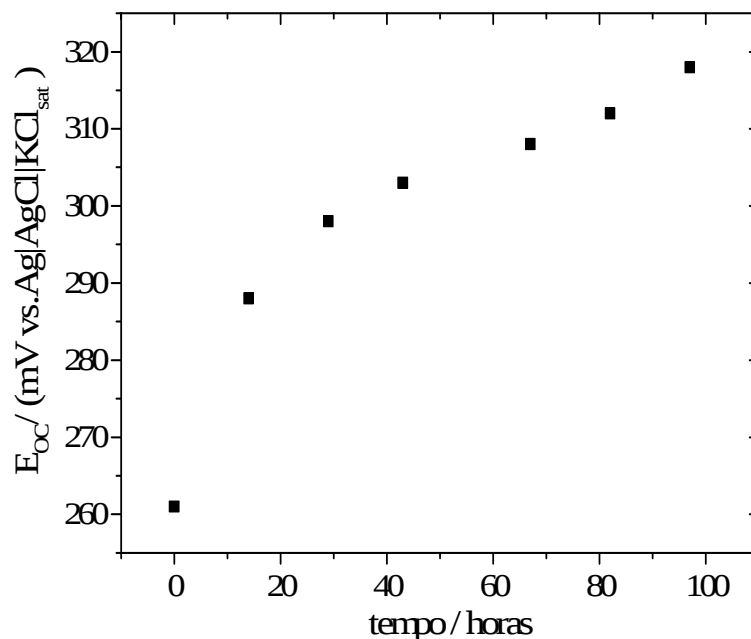
Tais observações podem indicar que a ativação da superfície da calcopirita por imposição de potencial engloba uma faixa de valores de potencial muito estreita uma vez que a variação de 276 mV para 264 mV já causou mudanças marcantes, sendo mais favorável o potencial de 276 mV. Portanto, os íons ferrosos em concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ atuam de maneira importante e favorável na ativação da calcopirita, pois ajudam a manter o potencial em valores que parecem adequados.

Considerando ainda a presença de íons ferrosos foi realizado um ensaio com eletrodo pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina ácida com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

A **Figura 29** mostra o gráfico de potencial de circuito aberto em função do tempo de ensaio medido antes de cada experimento de impedância. Verifica-se que o potencial aumentou para 320 mV devido às alterações na superfície do eletrodo e à oxidação dos íons ferrosos pelo oxigênio, já descritas anteriormente. Nesse caso, a variação de potencial é ainda mais acentuada devido à maior concentração de íons ferrosos e, portanto, existe uma maior velocidade de oxidação a íons férricos. Neste ensaio foi observado que a solução apresentou turbidez desde os primeiros

tempos sugerindo a oxidação de íons ferrosos a íons férricos e hidrólise para formar hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro que podem se aderir à superfície do eletrodo.

Figura 29 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo estático de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de 0.300 mol L^{-1} de íons ferrosos.

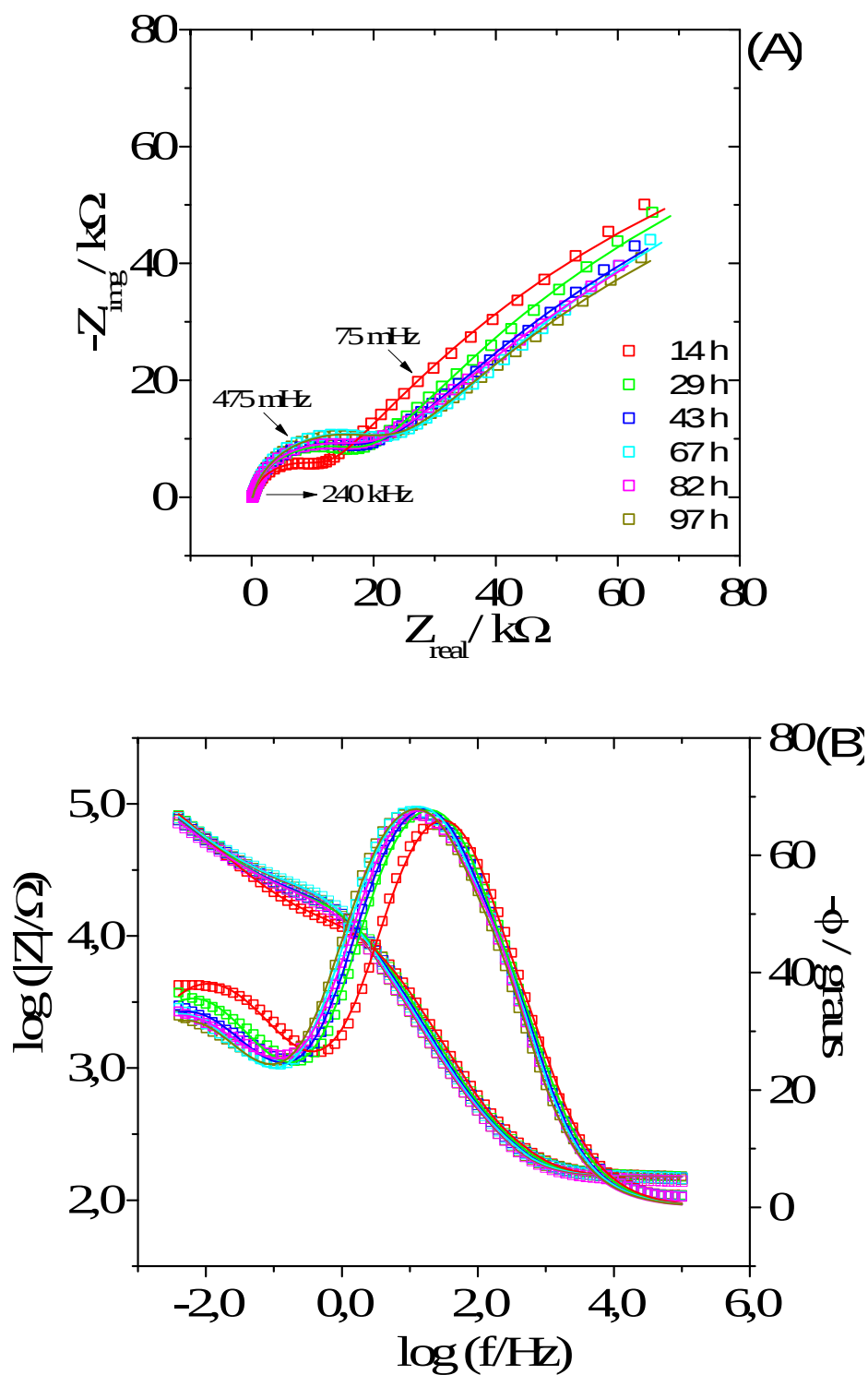


Fonte: Autor.

Os gráficos de EIS para esse ensaio são mostrados na **Figura 30**. Os diagramas de Nyquist da **Fig. 30A** apresentam um semicírculo seguido por uma resposta que aparentemente é característica de um processo de difusão. Os valores de impedância real variam de 15 para 30 k Ω ao longo do ensaio. Na **Fig. 30B**, no gráfico de ângulo de fase, é possível observar que os picos são assimétricos, com deslocamento dos máximos para valores inferiores de frequência (de 25 Hz para 10 Hz) com o aumento do tempo de imersão. Na mesma figura é possível observar uma segunda constante de tempo, pouco definida, na região de baixas frequências.

Para ajustar os dados experimentais de impedância foi necessário um EEC com três constantes de tempo. Os processos químicos e eletroquímicos que ocorrem neste sistema são semelhantes aos descritos para a solução menos concentrada de íons ferrosos, diferindo-se pela formação de precipitados de sais de ferro na superfície do eletrodo. Portanto, os dados de EIS foram ajustados com o EEC da **Figura 18D** e os parâmetros de ajuste são apresentados na **Tabela 7**.

Figura 30 - Gráficos para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de 0.300 mol L^{-1} de íons ferrosos: **(A)** plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida) e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.



Fonte: Autor.

Para região de maiores frequências (antes do pico) o sub-circuito $R_l // CPE_l$ ajusta os dados experimentais e foi relacionada com a camada com multicomponentes incluindo oxi-hidróxidos de ferro formada na superfície do eletrodo. R_l é a resistência da camada, CPE_l -T a admitância e n_l o expoente. O sub-circuito $R_{CT} // C_{dl}$ está relacionado ao o processo de transferência de carga, enquanto o sub-circuito $R_d // CPE_d$ refere-se à difusão de espécies redox através do filme de multicomponentes: oxi-hidróxidos de ferro, jarosita e / ou enxofre¹³ e polissulfetos.⁴⁹

Tabela 7: Parâmetros de ajuste obtidos para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita imerso em solução salina com adição de 0,300 mol L⁻¹ de íons ferrosos.

tempo/ h	R_s / Ω	R_l / Ω	CPE_l -T/ $S s^{(n_l-1)}$	n_l	C_{dl} / F	R_{CT} / Ω	R_d / Ω	CPE_d -T/ $S s^{(n_d-1)}$	n_d	χ^2 ^a
14	150	$9,7 \times 10^2$	$6,0 \times 10^{-6}$	0,85	$7,0 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^4$	$2,5 \times 10^5$	$1,0 \times 10^{-4}$	0,61	$8,9 \times 10^{-4}$
29	150	$1,2 \times 10^3$	$7,2 \times 10^{-6}$	0,84	$8,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^4$	$2,5 \times 10^5$	$1,2 \times 10^{-4}$	0,62	$1,0 \times 10^{-3}$
43	150	$1,7 \times 10^3$	$7,7 \times 10^{-6}$	0,85	$9,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^4$	$2,6 \times 10^5$	$1,1 \times 10^{-4}$	0,58	$7,5 \times 10^{-4}$
67	150	$1,9 \times 10^4$	$8,6 \times 10^{-6}$	0,84	$9,3 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^4$	$2,5 \times 10^5$	$1,3 \times 10^{-4}$	0,61	$7,5 \times 10^{-4}$
82	150	$2,3 \times 10^4$	$8,4 \times 10^{-6}$	0,86	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^4$	$3,1 \times 10^5$	$1,1 \times 10^{-4}$	0,55	$2,0 \times 10^{-3}$
97	150	$2,1 \times 10^4$	$9,5 \times 10^{-6}$	0,84	$1,0 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^4$	$2,2 \times 10^5$	$1,3 \times 10^{-4}$	0,61	$9,6 \times 10^{-4}$

^a Variação do erro residual; s é a frequência complexa e no domínio da frequência $s \equiv j\omega$, e n_l , n e n_d são os expoentes.

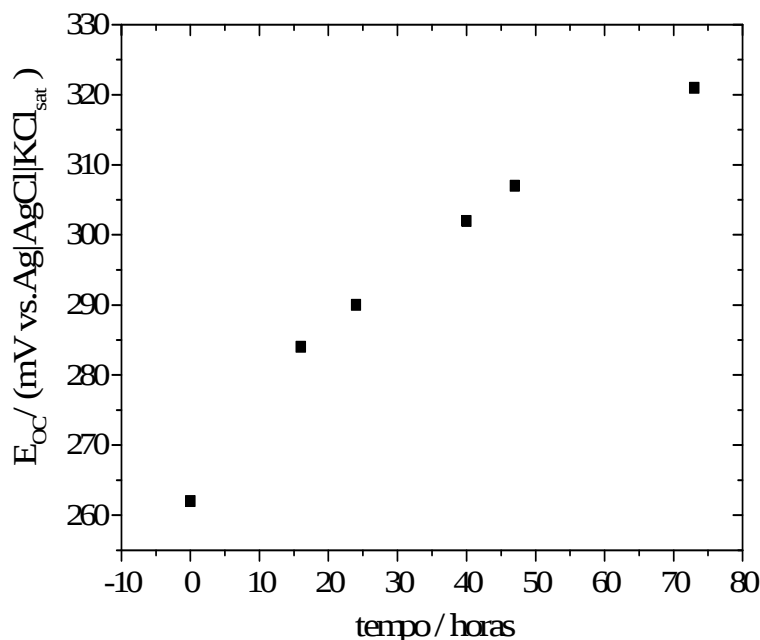
Fonte: Autor.

Os valores de R_l aumentaram de 1 k Ω para 20 k Ω sugerindo um acúmulo dos produtos de reação na superfície do eletrodo e a contribuição da modificação da superfície da própria calcopirita. Ocorreu um pequeno aumento de CPE_l -T e o expoente foi de 0,85, relacionando-se com a distribuição das propriedades elétricas através da camada. R_{CT} aumenta de 11 k Ω para 18 k Ω entre 14 e 29 horas e se mantém constante até o final do ensaio. A capacitância de dupla camada elétrica foi mais bem descrita por um capacitor ($\sim 10^{-6}$ F) do que por um elemento de fase constante. Os valores de R_d foram da ordem de $2,5 \times 10^5 \Omega$ com valores de admitância próximos a $10^{-4} S s^{n-1}$ e expoente em torno de 0,6, associado com a

difusão de íons férricos a partir do eletrodo através da camada de multicomponentes.

Sequencialmente foi realizado um ensaio com eletrodo rotatório em condição idêntica à adição de íons ferrosos ($0,300 \text{ mol L}^{-1}$) no eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita empregando-se velocidade de rotação igual a 1500 rpm. As variações de potencial em função do tempo estão mostradas na **Figura 31**.

Figura 31: Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{oc}) para o eletrodo rotatório (1500 rpm) de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

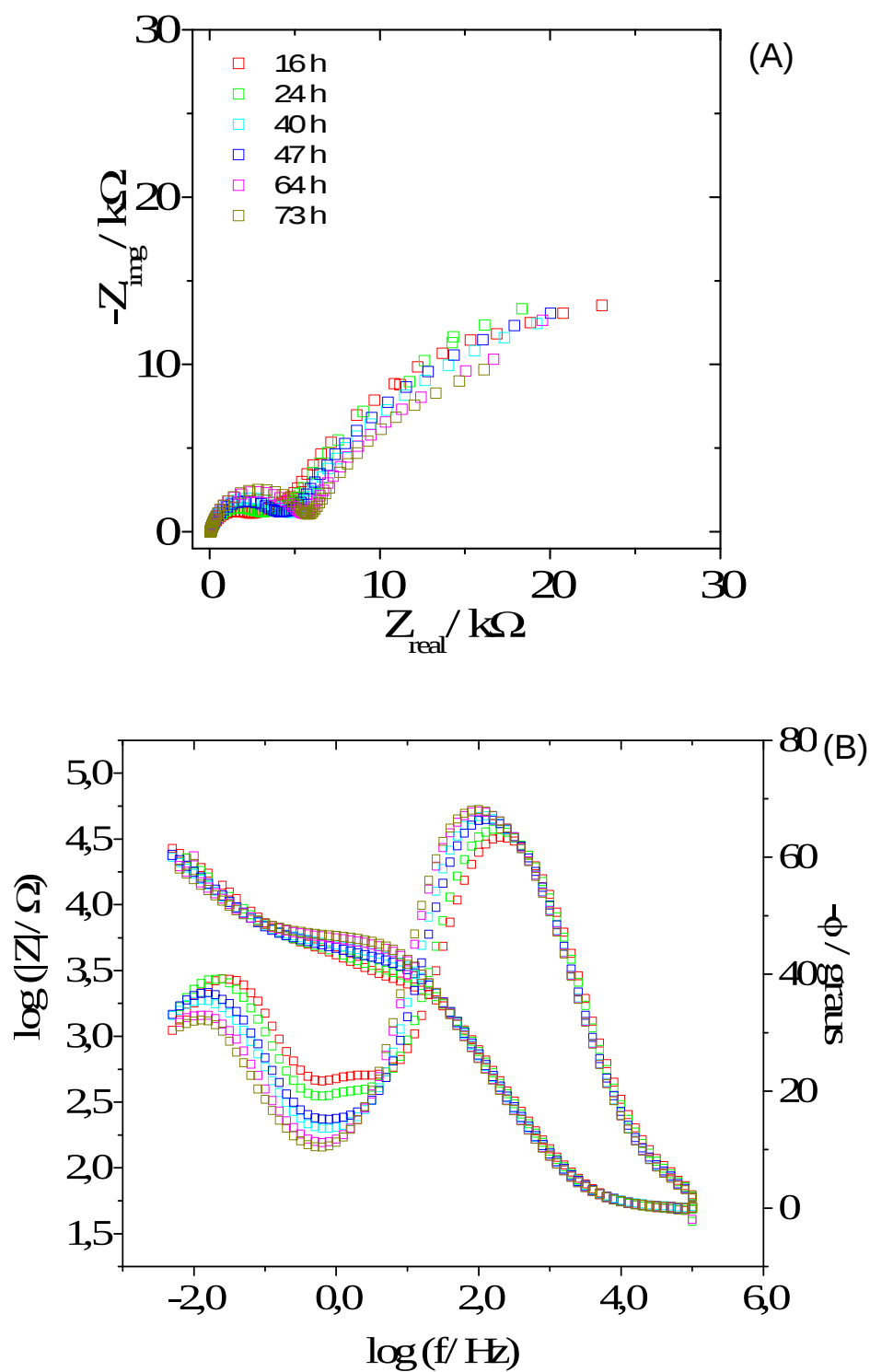


Fonte: Autor.

O comportamento do potencial em função do tempo para ensaio com o eletrodo rotatório foi semelhante ao observado para o eletrodo estático. Tal fato pode ser um indicativo de que a concentração elevada de íons ferrosos na presença de oxigênio já forme produtos da oxidação como oxi-hidróxidos de ferro e a agitação não exerce grande influência neste caso uma vez que já se atingiu o limite de íons férricos em solução, conforme indicado pela presença da turbidez da solução. Portanto, a agitação somente deve influir na possível remoção de material da superfície do eletrodo facilitando a chegada de reagentes.

Os gráficos de EIS obtidos para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita na presença de $0,300 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ obtidos com eletrodo rotatório estão mostrados na **Figura 32**.

Figura 32 - Gráficos para eletrodo rotatório de pasta de carbono modificado com calcopirita (1500 rpm) em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos: **(A)** plano complexo e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência.



Fonte: Autor.

Os gráficos de Nyquist (**Fig. 32A**) mostraram semicírculos que aumentaram de tamanho com o passar do tempo, entretanto, os mesmos possuem amplitudes muito menores do que as observadas para os correspondentes semicírculos no ensaio com eletrodo estático. Ao final do experimento, os valores de impedância real para o arco capacitivo foram da ordem de 7 k Ω enquanto que para o eletrodo estático foram atingidos valores próximos a 30 k Ω . Tais observações indicam que a contribuição da camada de oxi-hidróxido de ferro é menos significativa e não impede o processo de ativação e solubilização do sulfeto mineral. Essas observações também podem ser apoiadas pelo trabalho de Guohua *et al.*⁵¹, onde concluíram que o impedimento de dissolução da calcopirita não pode ser atribuída à presença de jarosita, devido à facilidade com que pode ser retirada da superfície do sulfeto mineral. As representações de Bode (**Fig. 32B**) mostram um comportamento bastante complexo com um máximo que aumenta ligeiramente o ângulo de fase em frequências entre 1 kHz e 100 Hz, um pequeno máximo ($\cong$ -25 graus) ao redor de 1 Hz seguido de uma resposta que sugere difusão.

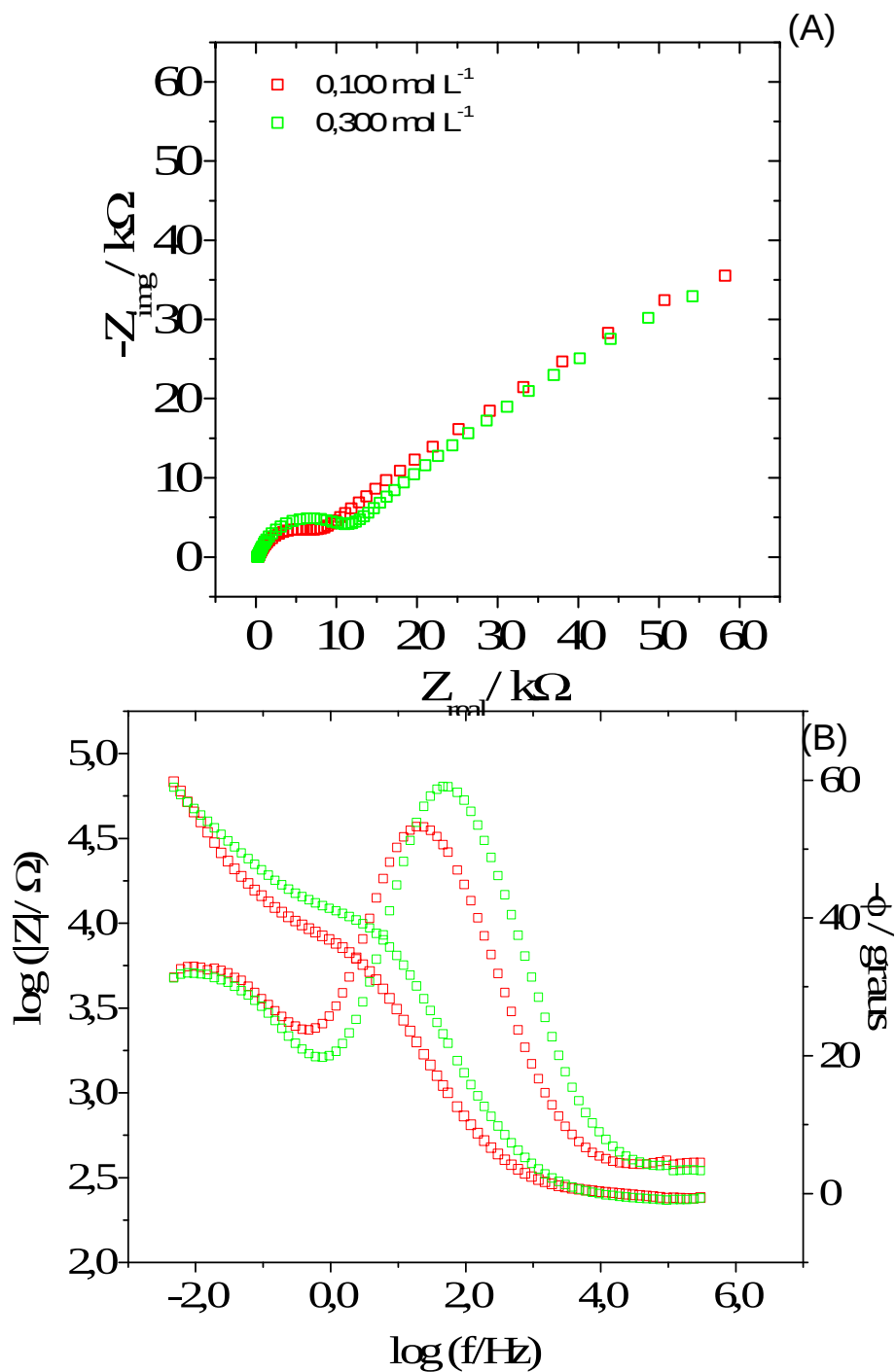
A primeira constante de tempo observada nas figuras de Bode foi atribuída a reações interfaciais na superfície da calcopirita, já mencionadas para solução contendo 0,100 mol L⁻¹. O máximo no gráfico de Bode ângulo de fase se desloca para região de baixas frequências, fato que pode indicar modificações relacionadas à solubilização do mineral com formação de novas fases ou acúmulo de produtos na superfície. A modificação observada em 1 Hz pelo ângulo de fase poderia sugerir difusão, no entanto, no momento, não temos comprovação experimental para tal. A resposta linear de módulo de impedância em função da frequência em baixas frequências sugere um processo de difusão.

Após os ensaios eletroquímicos com eletrodos estáticos na presença de íons ferrosos, especialmente o eletrodo em contato com solução 0,300 mol L⁻¹ Fe²⁺ mostrou um filme de produtos na superfície do eletrodo, possivelmente oxi-hidróxidos de ferro. Tentativas de analisar esse produto retirando-o da superfície não tiveram sucesso e o desenho do eletrodo não permitiu uma análise ao microscópio eletrônico de varredura. Esses eletrodos modificados com calcopirita após o término do ensaio foram, então, cuidadosamente lavados com a solução salina ácida. Em seguida foram imersos em uma solução salina recém-preparada para realização de novas medidas de EIS. Os diagramas de EIS assim obtidos (**Figura 33**) foram

semelhantes aos encontrados para os ensaios com eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina, na ausência de íons ferrosos, após 97 h de imersão.

Este resultado sugere que os possíveis oxi-hidróxidos de ferro foram parcial ou completamente removidos da superfície do eletrodo por lavagem com a solução salina ácida, o que explica a semelhança entre os diagramas de EIS e o fato de as camadas superficiais não serem um fator capaz de determinar a inativação da superfície da calcopirita frente aos processos de dissolução.

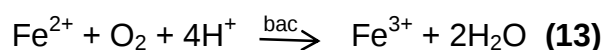
Figura 33 - Gráficos de impedância para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de 0,100 ou 0,300 mol L⁻¹ de íons ferrosos após cerca de 100 horas de ensaio seguido de lavagem da superfície com solução salina ácida: no plano complexo e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase.



Fonte: Autor.

V.4 ENSAIOS COM EPC-CALCOPIRITA NA PRESENÇA DA BACTÉRIA *At. ferrooxidans* NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE ÍONS FERROSOS

Na etapa seguinte foram realizados estudos na presença da bactéria. Os estudos na presença de bactérias apresentam características muito distintas das apresentadas até o momento. A presença de bactérias determina uma oxidação mais intensa de íons ferrosos mediante reações enzimáticas, causando mudanças drásticas na proporção de íons férricos / ferrosos, conforme mostrado na reação abaixo:²⁵

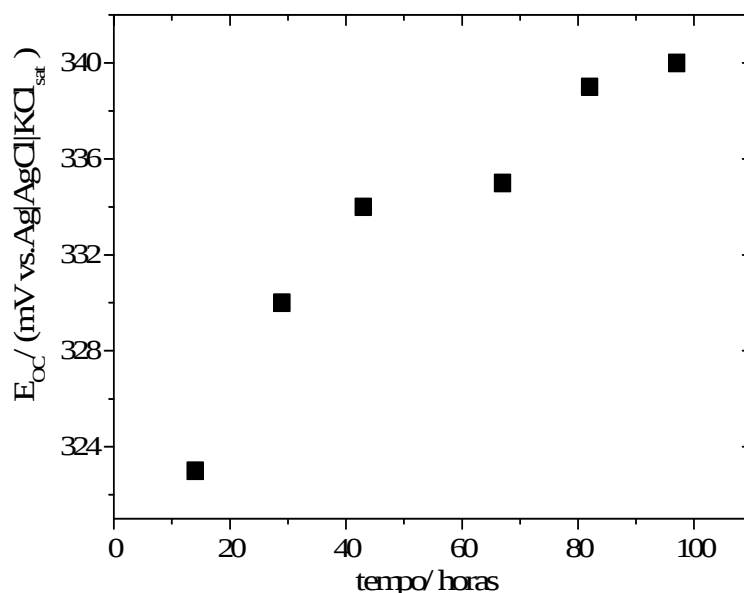


Inicialmente, a adesão das bactérias à superfície ocorre principalmente por interações eletrostáticas e, em seguida, por interações hidrofóbicas. As bactérias apresentam adesão preferencial em regiões com imperfeições superficiais visíveis e / ou baixo grau de cristalinidade.¹⁰ A adesão bacteriana ocorre após cerca de 3 horas de imersão⁷⁸ e estimula a produção de EPS.¹⁰ O EPS tem sido observado após três dias de incubação com uma distribuição heterogênea ao longo da superfície.⁹ Neste trabalho, o biofilme representa todas as contribuições relacionadas ao metabolismo bacteriano como a adesão, formação de EPS, oxidação de íons ferrosos, solubilização de minerais e formação de enxofre/ jarositas. Todos estes efeitos atuam simultaneamente e, portanto, é quase impossível separar suas contribuições individuais nos diagramas de impedância. A complexidade das superfícies recobertas com EPS, a fixação bacteriana e a formação de biofilme foram recentemente revisadas por Vera *et al.*¹⁰

Os ensaios foram realizados com eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita na presença da bactéria *At. ferrooxidans* em solução salina sem e com íons ferrosos.

A **Figura 34** mostra a evolução do potencial de circuito aberto no decorrer do tempo de ensaio (~97 h) para o CPE-calcopirita em solução salina na presença da bactéria *At. ferrooxidans*.

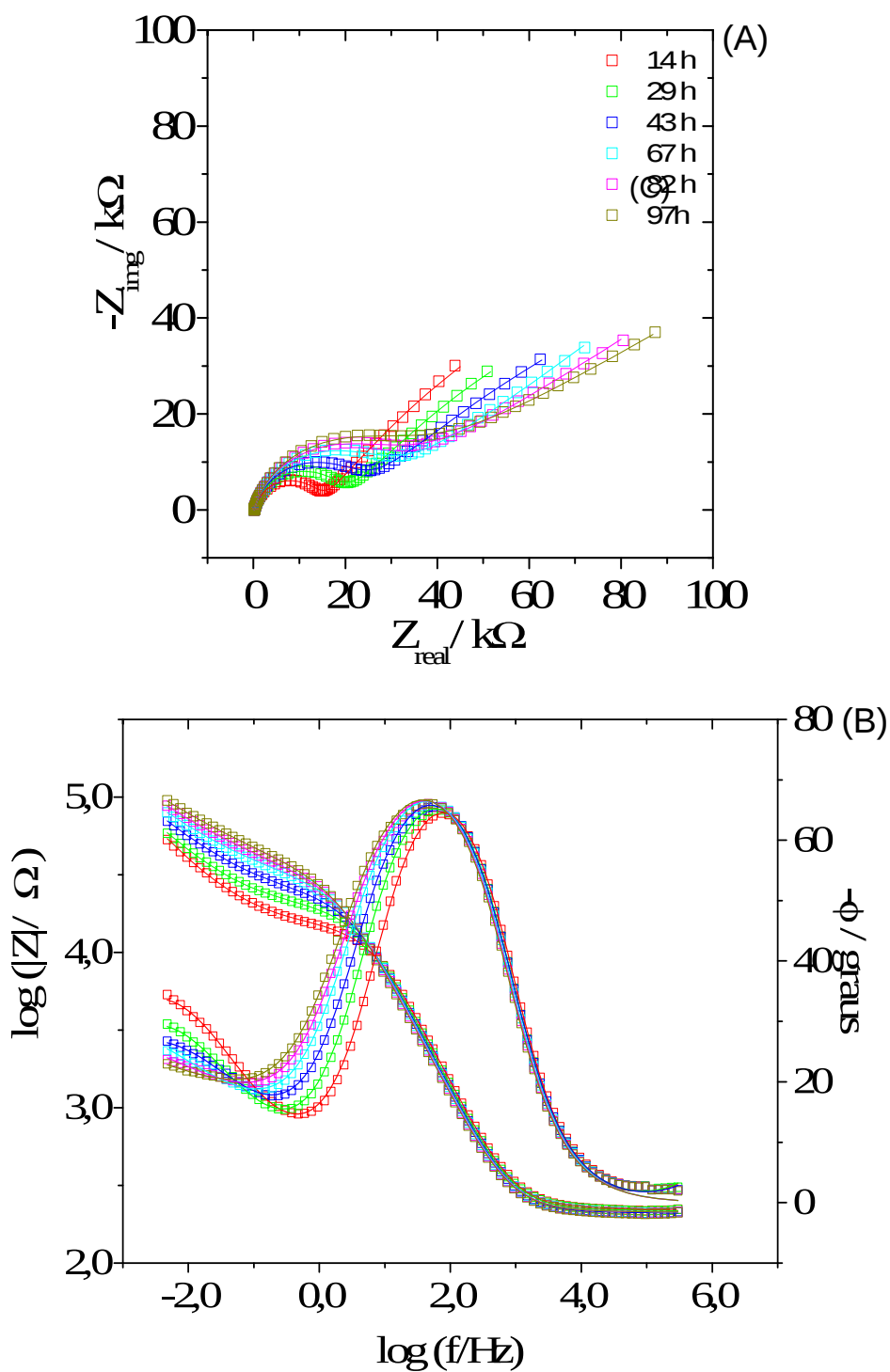
Figura 34 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina ácida na presença da bactéria *At. ferrooxidans*.

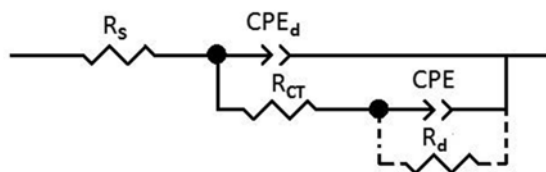


Fonte: Autor.

O gráfico da **Fig. 34** mostra uma variação de potencial da ordem de 18 mV, atingindo valores superiores a todos os ensaios descritos até o momento. Isso indica que os íons ferrosos liberados a partir da dissolução ácida da calcopirita são prontamente convertidos a íons férricos pela ação das bactérias e contribuem para esse aumento de potencial. Portanto, nessa situação, a influência de bactérias sobre a dissolução de calcopirita está relacionada com a produção enzimática de íons férricos (que em concentração de íons ferrosos da ordem de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ se completa em no máximo 48 h de ensaio) e com o número de bactérias aderidas sobre a calcopirita. Os íons férricos atacam a superfície da calcopirita produzindo sua dissolução parcial. A quantidade de EPS formada pode ser considerada insignificante devido às condições de obtenção do pellet e ao tempo de duração do ensaio. Os gráficos de EIS obtidos para esse eletrodo estão mostrados na **Figura 35**.

Figura 35 - Gráfico de impedância para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina ácida na presença da bactéria *At. ferrooxidans*: **(A)** plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida) e **(B)** Bode módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência **(C)**: Circuito elétrico equivalente utilizado para ajuste dos dados experimentais.





Fonte: Autor

Os diagramas de impedância obtidos na presença de bactérias e ausência de íons ferrosos (**Fig. 35**) mostraram um semicírculo capacitivo bem definido no intervalo de média frequência seguido de uma característica de um processo de difusão na região de baixa frequência (**Fig. 35A**). O tamanho do semicírculo aumentou com o tempo de imersão, até 43 horas. Para $t \geq 67$ horas o tamanho do semicírculo permaneceu quase constante indicando que não há mudanças significativas no processo de transferência de carga. A presença de duas constantes de tempo é confirmada pelos diagramas de Bode, onde a característica de difusão parece ser evidente em baixas frequências, como pode ser visto através do aumento contínuo do módulo de impedância (**Fig. 35B**).

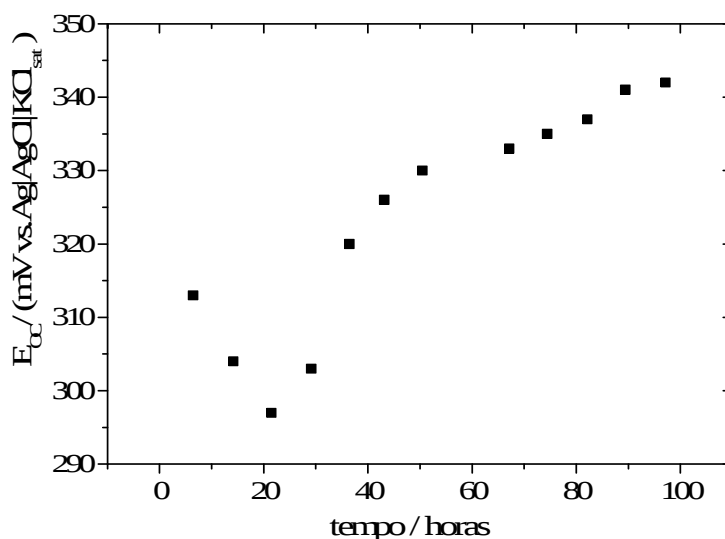
Para o ajuste dos dados experimentais obtidos na **Figura 35**, foi utilizado o EEC da **Fig. 35C**, sendo os parâmetros mostrados na **Tabela 6**. O EEC é composto por dois sub-circuitos do tipo $R // CPE$ sub-circuito e a linha a tracejada em R representa que o circuito se ajusta sem o parâmetro R . A exclusão desse parâmetro corresponderia a um valor muito elevado de R , ocasionando a passagem da corrente através do capacitor, o que não parece tão evidente.

O sub-cuircuito $R_{CT} // CPE_{dl}$ representa o processo de transferência de carga e envolve a dissolução de calcopirita e redução de oxigênio / H^+ . CPE descreve o processo de transporte iônico que ocorre na região de frequência mais baixa. Os valores R_{CT} aumentam ligeiramente até 43 horas devido à adesão bacteriana na superfície do eletrodo e às mudanças causadas na superfície do eletrodo pela pequena dissolução calcopirita. Em baixas frequências, o valor de n diminuiu de 0,5 para 0,3. Até então, não temos uma explicação para esse comportamento. Deve ser lembrado que a adesão de bactérias ocorre sobre regiões preferenciais na calcopirita conforme já demonstrado na literatura⁹ e que no presente estudo essa adesão cobre ainda menor área do eletrodo considerando sua composição. Ainda

como mencionado acima, o maior efeito das bactérias é sobre os íons ferrosos liberados na dissolução do mineral.

Na sequência foram realizados ensaios na presença de íons ferrosos e bactérias. A **Figura 36** mostra a evolução do potencial em função do tempo para ensaio realizado com eletrodo de pasta de carbono na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

Figura 36 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{oc}) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina ácida contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos na presença da bactéria *At.ferrooxidans*.



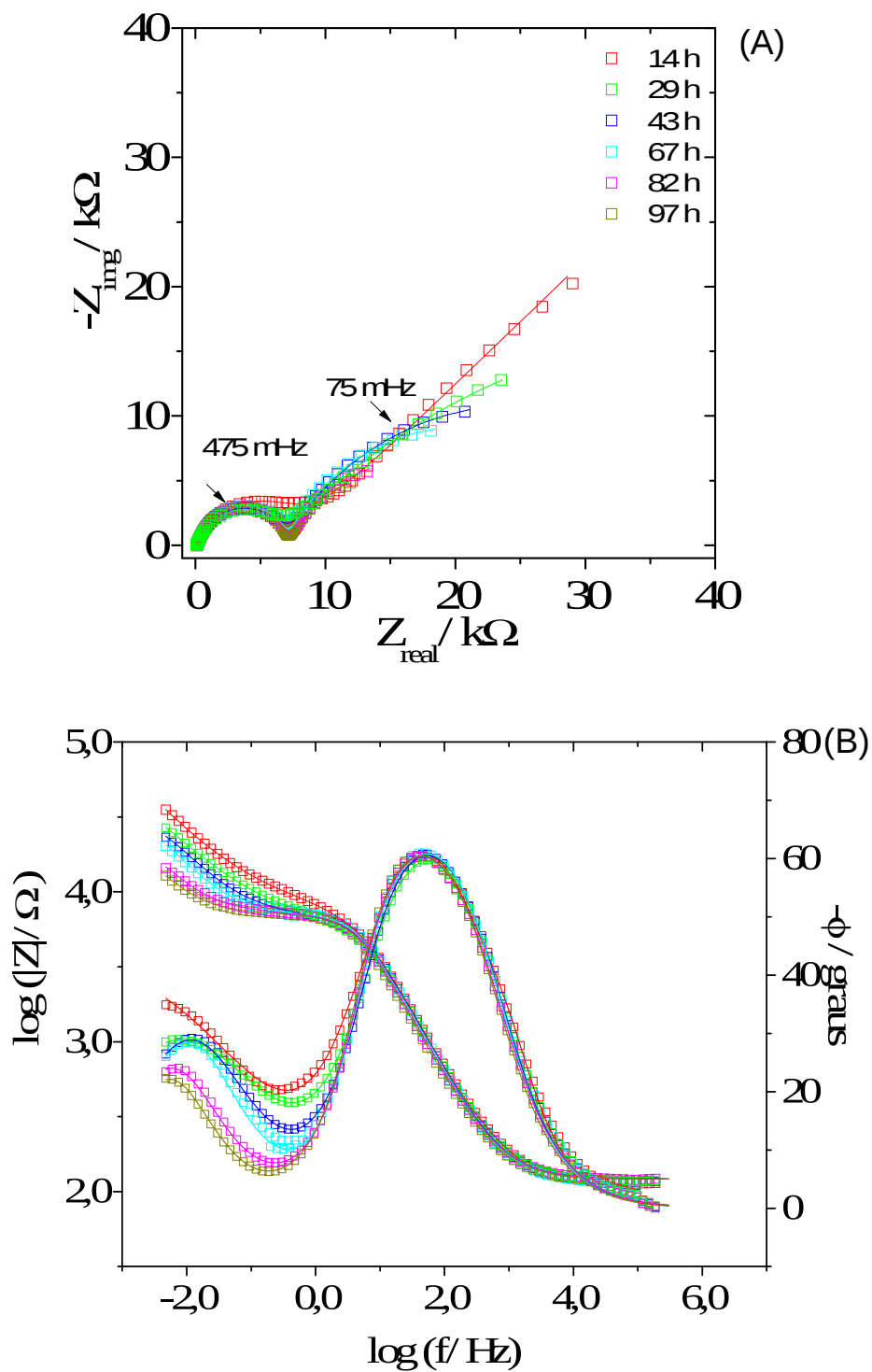
Fonte: Autor.

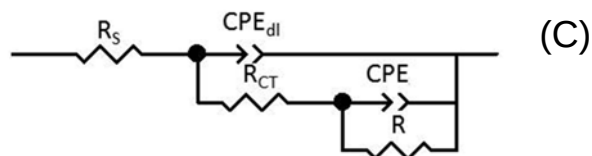
O gráfico mostra uma queda inicial nos valores de potencial para as primeiras 20 h de ensaio que pode estar associada à dissolução parcial de óxidos presentes na superfície do mineral. Entretanto, após esse período, ocorre um aumento dos valores de potencial devido à ação oxidante da bactéria, conforme discutido anteriormente. Ressalta-se que a solução inicial apresentava turbidez proveniente do inóculo adicionado à solução. Os gráficos de EIS para essa situação estão mostrados na **Fig. 37**.

O gráfico do plano complexo (**Fig. 37A**) mostra que ocorreu uma diminuição significativa dos semicírculos capacitivos para esse ensaio e os valores de impedância real foram próximos de $7 \text{ k}\Omega$. Tais valores indicam a capacidade das bactérias em produzir íons férricos e ativar a superfície do sulfeto mineral mediante a

oxidação rápida dos íons ferrosos presentes em solução. As representações de Bode (**Fig. 37B**) indicam a presença de duas constantes de tempo, sendo a primeira atribuída a processos interfaciais relacionados com a calcopirita e a segunda possivelmente relacionada a um processo de difusão, resultante da passagem de íons férricos através de uma camada possivelmente condutora presente na superfície do eletrodo, conforme discutido anteriormente. Entretanto, para tempos de imersão mais longos, a característica de difusão se torna menos evidente, fato que pode ser observado pela diminuição do coeficiente angular da região linear do módulo de impedância em baixa frequência.

Figura 37 - Gráficos de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ na presença da bactéria *At. ferrooxidans*. **(A)** plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida) e **(B)** Bode e ângulo de fase em função da frequência **(C)**: EEC utilizado para ajuste dos dados.

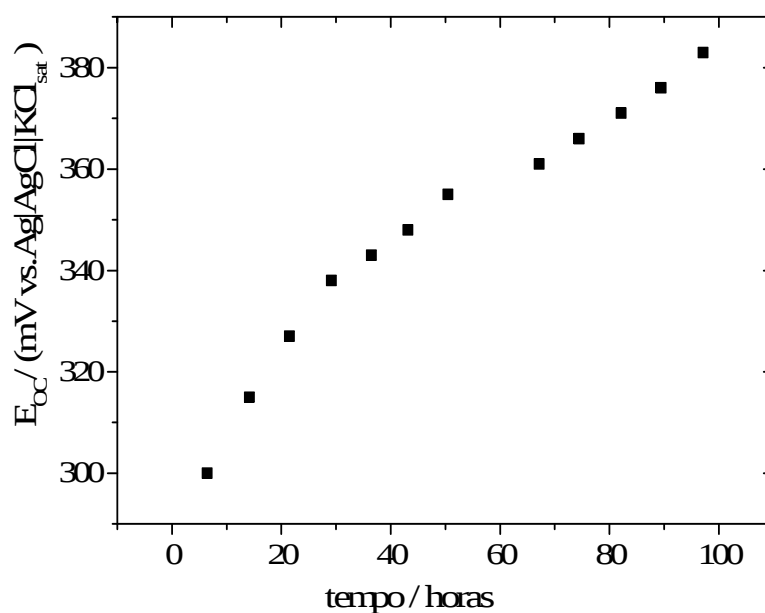




Fonte: Autor

Em seguida foi realizado ensaio utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita na presença de *At. ferrooxidans* e $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos. O gráfico de potencial em função do tempo está representado pela **Figura 38**. Essa solução apresenta maior turbidez do que a pequena turbidez gerada pelo próprio pellet desde o início dos ensaios, provavelmente pela oxidação dos íons ferrosos pelo oxigênio.

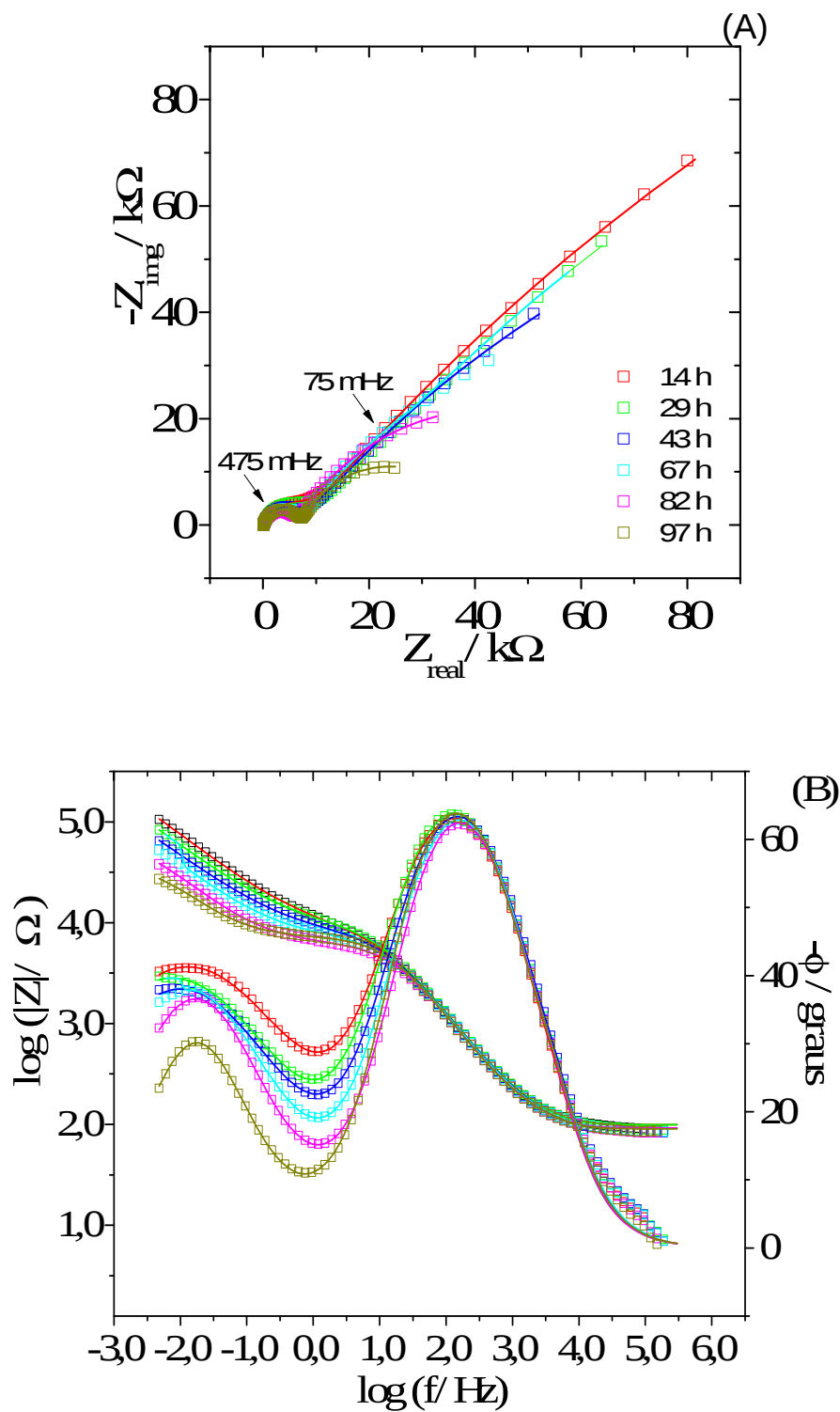
Figura 38 - Gráfico de potencial em circuito aberto (E_{OC}) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina ácida contendo $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos na presença da bactéria *At. ferrooxidans*.



Fonte: Autor.

Conforme esperado por toda discussão desenvolvida até o momento, o gráfico da **Fig. 38** mostra os maiores valores de potencial obtidos no presente trabalho. Isso porque a bactéria atuou na conversão dos íons ferrosos a férricos. As medidas de impedância para esse ensaio estão mostradas na **Figura 39**.

Figura 39 - Gráficos de impedância para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ na presença da bactéria *At. ferrooxidans*: **(A)** plano complexo experimental (símbolo) e ajustado (linha sólida) e **(B)** Bode e ângulo de fase em função da frequência.



Fonte: Autor.

O comportamento observado na **Figura 39** foi bastante similar aquele encontrado para a solução contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos, ou seja, é possível verificar uma superfície de eletrodo altamente ativa (**Fig. 39A**). Como principal diferença, se observa um pequeno deslocamento da primeira constante de tempo (**Fig. 39B**) para região de frequências mais elevadas.

A análise quantitativa dos dados experimentais para esses sistemas biológicos é difícil, pois o eletrodo de trabalho está em contato com bactérias, ou seja, sistemas vivos, dinâmicos e oxidantes que modificam a superfície. Além disso, a resposta eletroquímica da calcopirita também deve ser considerada, podendo ocorrer a liberação de íons de ferro e cobre a partir da estrutura cristalina e ocasionando a formação de intermediários deficientes em metais que são enriquecidos em enxofre. A grande quantidade de íons férricos em solução também propicia a formação de precipitados como jarosita, por exemplo. Os diferentes processos que ocorrem na superfície e na solução devem ser responsáveis pelas mudanças observadas em baixas frequências.

Nessas condições, a superfície do eletrodo possivelmente está recoberta por um biofilme constituído por derivados de oxi-hidróxidos de ferro e pela bactéria.¹⁵ Vários EEC_s foram tentados para ajustar os dados de impedância, na tentativa de discriminar os diferentes processos. No entanto, esta distinção é difícil, devido à complexidade do sistema e, portanto, um EEC simples (**Fig. 37C**) foi utilizado para ajustar os dados. Os parâmetros do circuito estão na **Tabela 8**.

Tabela 8: Parâmetros de ajuste para os dados obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em solução salina na presença de *At. ferrooxidans* sem e com adição de 0,100 ou 0,300 mol L⁻¹ de íons ferrosos.

Solução Salina								
Tempo/ h	Rs/ Ω	R _{CT} / Ω	CPE _{dl} -T/ S s ⁽ⁿ⁻¹⁾	N	R / Ω	CPE _r -T or CPE _d / S s ⁽ⁿ⁻¹⁾	n _i or n _d	χ^2 ^a
14	215	1,4 x 10 ⁴	2,7 x10 ⁻⁶	0,86		1,5x10 ⁻⁴	0,53	9,5x10 ⁻⁴
29	215	1,9 x 10 ⁴	3,1 x10 ⁻⁶	0,85		1,3x10 ⁻⁴	0,49	5,8x10 ⁻⁴
43	215	2,1x10 ⁴	3,2x10 ⁻⁶	0,85		8,7x10 ⁻⁵	0,43	7,5x10 ⁻⁴
67	215	2,6x10 ⁴	3,5x10 ⁻⁶	0,85		6,9x10 ⁻⁵	0,39	3,5 x10 ⁻⁴
82	215	2,6x10 ⁴	3,6x10 ⁻⁶	0,84		5,4x10 ⁻⁵	0,36	4,3 x10 ⁻⁴
97	215	2,6x10 ⁴	3,7x10 ⁻⁶	0,84		4,4x10 ⁻⁵	0,33	5,6 x10 ⁻⁴
0,100 mol L ⁻¹ de íons ferrosos								
Tempo / h	Rs/ Ω	R _{CT} / Ω	CPE _{dl} -T/ S s ⁽ⁿ⁻¹⁾	N	R / Ω	CPE-T/ S s ⁽ⁿ⁻¹⁾	n	χ^2 ^a
14	114	9,0x10 ³	9,2x10 ⁻⁶	0,78	1,9x10 ⁵	2,2x10 ⁻⁴	0,56	7,9x10 ⁻⁴
29	118	7,2x10 ³	8,7x10 ⁻⁶	0,80	5,6x10 ⁴	2,8x10 ⁻⁴	0,59	1,3x10 ⁻³
43	117	7,4x10 ³	8,1x10 ⁻⁶	0,81	3,1x10 ⁴	4,8x10 ⁻⁴	0,73	1,3x10 ⁻³
67	116	7,5x10 ³	7,9x10 ⁻⁶	0,82	2,2x10 ⁴	7,9x10 ⁻⁴	0,82	2,5x10 ⁻³
82	122	7,5x10 ³	8,5x10 ⁻⁶	0,81	1,5x10 ⁴	7,9x10 ⁻³	0,84	2,3x10 ⁻³
97	110	7,4x10 ³	8,9x10 ⁻⁶	0,82	1,1x10 ⁴	2,6x10 ⁻³	0,90	2,4x10 ⁻³
0,300 mol L ⁻¹ de íons ferrosos								
Tempo/ h	Rs/ Ω	R _{CT} / Ω	CPE _{dl} -T/ S s ⁽ⁿ⁻¹⁾	N	R/ Ω	CPE-T/ S s ⁽ⁿ⁻¹⁾	n	χ^2 ^a
14	91	9,6x10 ³	4,4x10 ⁻⁶	0,80	4,9x10 ⁵	6,3x10 ⁻⁵	0,57	7,9x10 ⁻⁴
29	89	9,9x10 ³	4,1x10 ⁻⁶	0,80	4,0x10 ⁵	8,3x10 ⁻⁵	0,56	7,9x10 ⁻⁴
43	84	8,4x10 ³	4,2x10 ⁻⁶	0,80	2,4x10 ⁵	1,0x10 ⁻⁴	0,57	8,4x10 ⁻⁴
67	86	7,5x10 ³	4,2x10 ⁻⁶	0,81	1,4x10 ⁵	1,4x10 ⁻⁴	0,62	8,7x10 ⁻⁴
82	84	6,4x10 ³	4,1x10 ⁻⁶	0,81	7,0x10 ⁴	2,2x10 ⁻⁴	0,68	9,6x10 ⁻⁴
97	86	7,3x10 ³	3,9x10 ⁻⁶	0,82	3,2x10 ⁴	3,9x10 ⁻⁴	0,76	1,2x10 ⁻³

^a Variação do erro residual; s é a frequência complexa ou operação de diferenciação e no domínio da frequência $s \equiv j\omega$, e n₁, n e n_d são os expoentes.

Fonte: Autor.

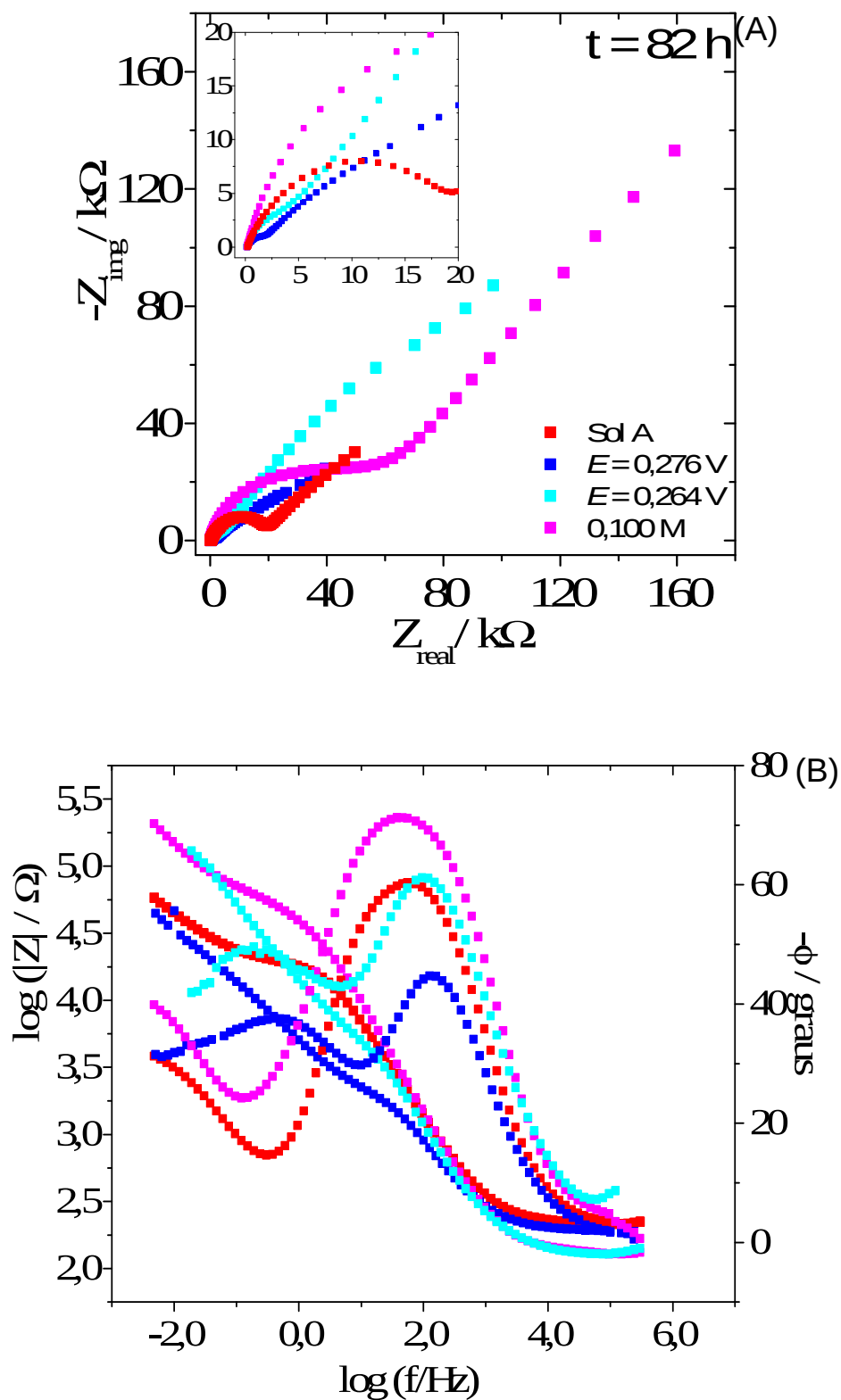
Os valores de R_s são menores na presença de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ devido à maior condutividade da solução. Com a adição de íons ferrosos, os valores de R_{CT} diminuíram pelo menos duas vezes devido ao aumento de íons férricos em solução que pode alterar a reação de redução de oxigênio para íon férrico. É importante enfatizar ainda o aumento dos valores de n com o tempo (baixas frequências) que pode estar relacionado com um acúmulo de produtos na superfície do eletrodo devido ao metabolismo bacteriano e à ação dos íons férricos sobre a calcopirita, mostrando a resposta de uma camada mais do que um processo de difusão com o tempo de reação.

V.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O EFEITO DA ROTAÇÃO DO ELETRODO, IMPOSIÇÃO DO POTENCIAL E PRESENÇA DA BACTÉRIA

Os dados de EIS obtidos foram agrupados de acordo com os parâmetros estudados em cada tipo de ensaio (solução agitada, imposição de potencial em solução estática, e presença de bactéria) com o objetivo de avaliar o efeito global de cada um deles no que se refere às possíveis modificações na superfície do sulfeto mineral.

Na **Figura 40** são comparados os ensaios realizados com ou sem aplicação de potenciais redox. Os gráficos de Nyquist (**Fig. 40A**) apresentam um arco capacitivo seguido de uma componente difusional para os ensaios nos quais não houve aplicação de potencial. O arco capacitivo diminuiu de ~ 40 (solução A) e $\sim 80 \text{ k}\Omega$ (sol A + $0,100 \text{ mol L}^{-1}$) no E_{OC} para $4 \text{ k}\Omega$ impondo um valor de potencial, independentemente do valor de potencial imposto. As figuras de Bode (**Fig. 40B**) mostram que com a imposição de potencial a segunda constante de tempo aparece mais bem definida na região de baixas frequências, provavelmente relacionada à presença de óxidos metálicos residuais na superfície do eletrodo. Além do mais, a imposição de potenciais causou uma diminuição dos valores de ângulo de fase, para as duas condições avaliadas, indicando um comportamento menos capacitivo. Dessa forma, a imposição de potencial parece causar pequenas mudanças no eletrodo com calcopirita, indicando que o ferro (II) desempenha um papel importante dentro deste contexto.

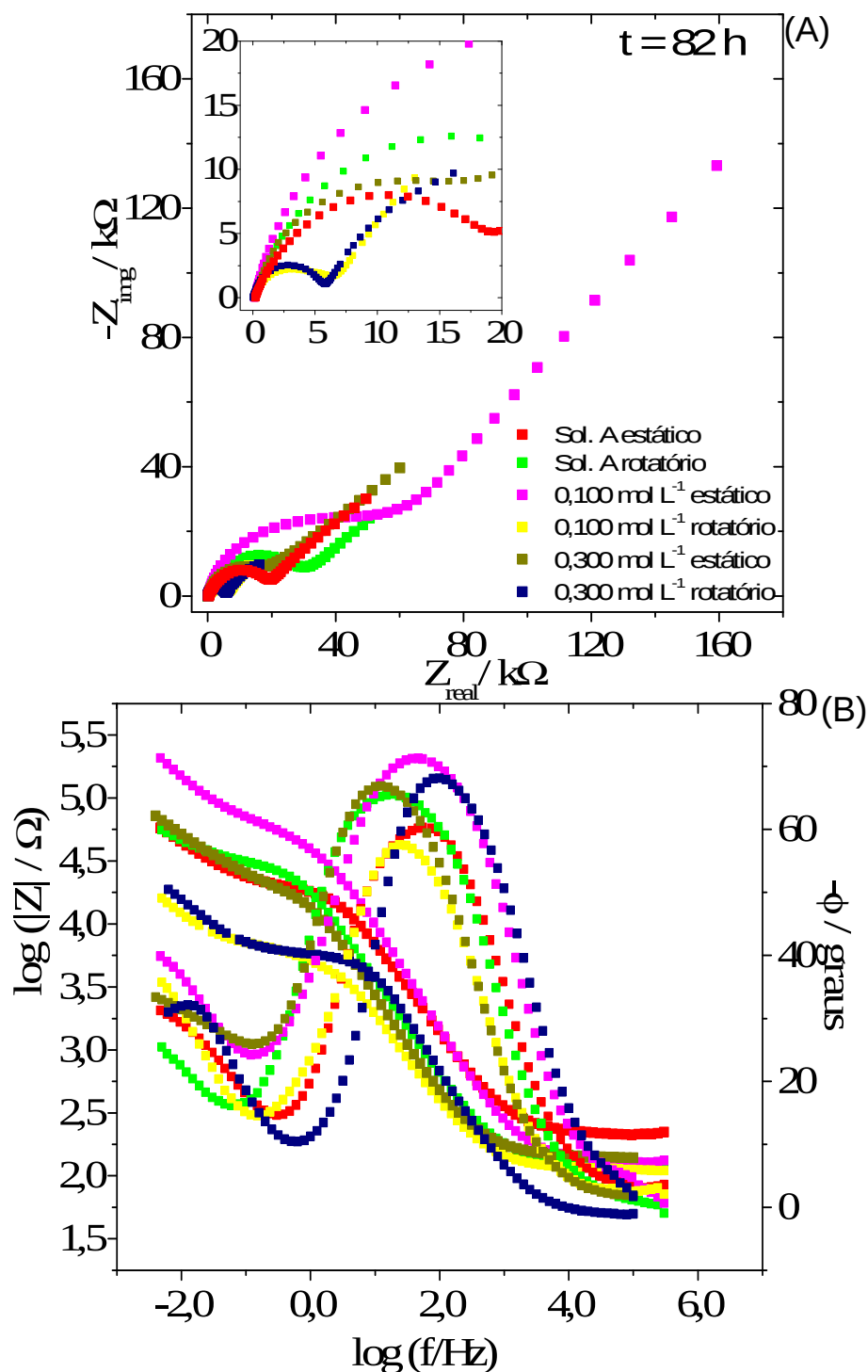
Figura 40 - (A) Gráficos de impedância no plano complexo e **(B)** $|Z|$ e $-\phi$ em função de f obtidos após 82 h para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita em: solução salina (■), solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos (■), solução salina com imposição de $0,276 \text{ V}$ (■) e $0,264 \text{ V}$ (■).



Fonte: Autor

A **Figura 41**, apresentada na sequência, mostra os gráficos de EIS para 82 h de ensaio nos quais são comparados eletrodos estáticos e rotatórios.

Figura 41 - (A) Gráficos de impedância no plano complexo experimental e (B) $|Z|$ e $-\phi$ em função de f obtidos após 82 h para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita: estático (■) e rotatório (■) em solução salina; estático (■) e rotatório (■) em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos; estático (■) e rotatório (■) solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos.

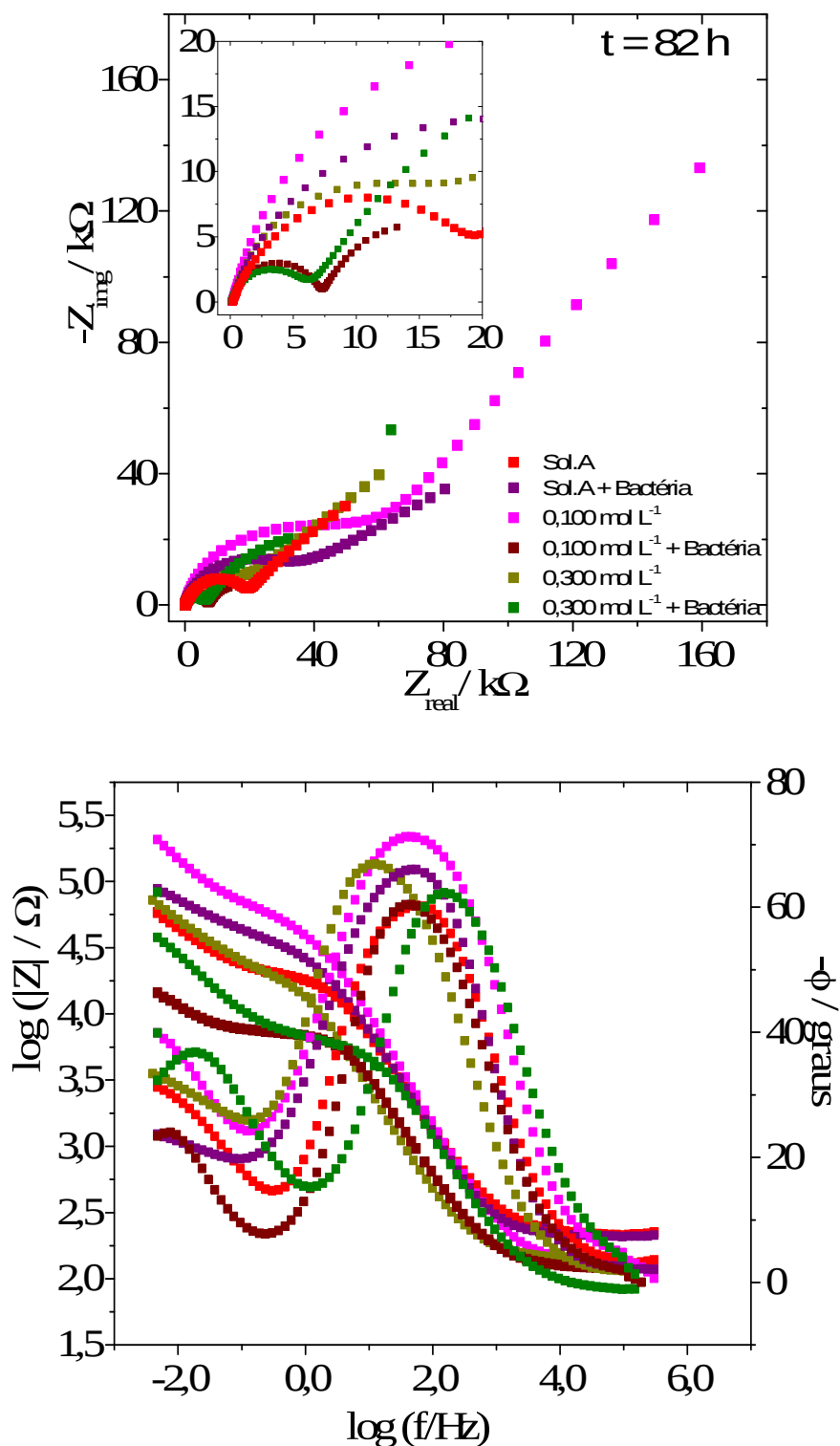


Fonte: Autor

Os espectros de impedância da **Figura 41** mostram que o eletrodo rotatório, em todas as condições avaliadas, causou uma diminuição nos valores de impedância, principalmente do arco capacitivo em média frequência, exceto para a sol A + 0,300 mol L⁻¹ cuja a influência da rotação não foi significativa. Conforme discutido anteriormente, essa diminuição está relacionada à maior facilidade de transporte de massa a partir ou para a superfície do eletrodo. É importante enfatizar que os eletrodos rotatórios em solução salina sem ou com adição de 0,100 mol L⁻¹ de íons ferrosos apresentaram diminuição nos valores de ângulo de fase, além de um deslocamento para região de mais baixas frequências. No caso da solução com 0,100 mol L⁻¹, isso é um indicativo de esgotamento da espécie eletroativa da superfície do eletrodo devido à dissolução do sulfeto mineral causada pela interação com os íons ferrosos e/ou pela manutenção de valores mais baixos de potencial.

Sequencialmente, na **Figura 42**, estão mostrados os resultados de EIS que comparam os meios bióticos e abióticos. A observação dos gráficos de Nyquist (**Fig. 42A**) aponta para uma diminuição da impedância na presença de bactéria e íons ferrosos. Entretanto, para a concentração de 0,300 mol L⁻¹ é possível observar claramente, pelas figuras de Bode (**Fig. 42B**), que embora ocorra uma diminuição da impedância, existe o surgimento de uma segunda constante de tempo bem definida, relacionada com o biofilme e a formação de precipitados na superfície do eletrodo. De maneira geral, a presença de bactéria diminui os valores de impedância por proporcionar um meio altamente oxidante, entretanto o biofilme parece dificultar o transporte de massa e de carga a partir ou para a superfície do eletrodo.

Figura 42 - (A) Gráficos do plano complexo experimental e (B) $|Z|$ e $-\phi$ em função de f obtidos após 82 h para eletrodo de pasta de carbono modificado com calcopirita: abiótico (■) e biótico (■) em solução salina; abiótico (■) e biótico (■) em solução salina com adição de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos ;abiótico (■) e biótico (■) solução salina com adição de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos



Fonte: Autor

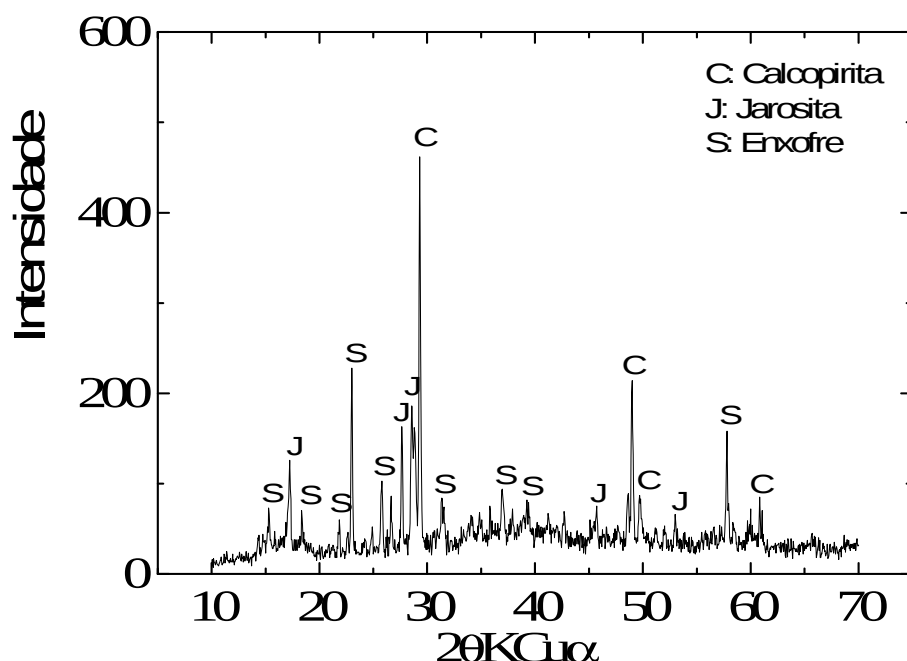
V.6 ENSAIOS NÃO ELETROQUÍMICOS

Conforme descrito anteriormente, o processo de lixiviação da calcopirita é controverso e ainda não existem dados convergentes e esclarecedores relacionados à compreensão dos fenômenos que ocorrem em escala atômico-molecular, dificultando a interpretação de medidas eletroquímicas. Como consequência outras abordagens e técnicas têm que ser utilizadas com a finalidade de apoiar os resultados eletroquímicos.

Deste modo, foi realizado um ensaio de biolixiviação durante 100 dias na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons Fe^{2+} com os respectivos controles abióticos. É importante salientar que um ensaio de biolixiviação é um experimento bem estabelecido para estudos em escala de bancada. Durante esses ensaios, as fases líquidas foram periodicamente monitorados por meio de medidas de pH, Eh, concentração de íons Fe^{2+} , concentração de íons Fe^{3+} e, principalmente, concentração de cobre, segundo procedimento descrito por Bevilaqua *et al.*⁹ Para as primeiras 2 semanas, a recuperação de cobre foi a mesma, independentemente da condição experimental.. Entretanto, para tempos mais longos, os resultados de ensaios de biolixiviação na presença de íons Fe^{2+} indicaram uma recuperação de cobre menor do que nos controles abióticos (5% e 17%, respectivamente). Os resíduos sólidos finais do ensaio foram analisados por DRX e foi revelada a presença de calcopirita além da formação de jarositas. Não foi possível identificar enxofre.

A análise de XRD (**Figura 43**) do resíduo sólido da lixiviação com $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos mostrou enxofre e jarosita como fases secundárias. Isto é um indicativo de que uma camada está presente sobre a superfície do mineral depois de longos tempos de imersão. No entanto, a análise da fase líquida mostra uma recuperação de 73% de cobre, o que indica que as possíveis camadas presentes não necessariamente impedem a dissolução da calcopirita; esse resultado está de acordo com a literatura.⁵¹ Além disso, vale ressaltar que o potencial redox da solução para o ensaio de lixiviação foi entre 350-370 mV, valores correspondentes ao intervalo ótimo de potencial descrito na literatura para uma melhor recuperação de cobre.^{14,18}

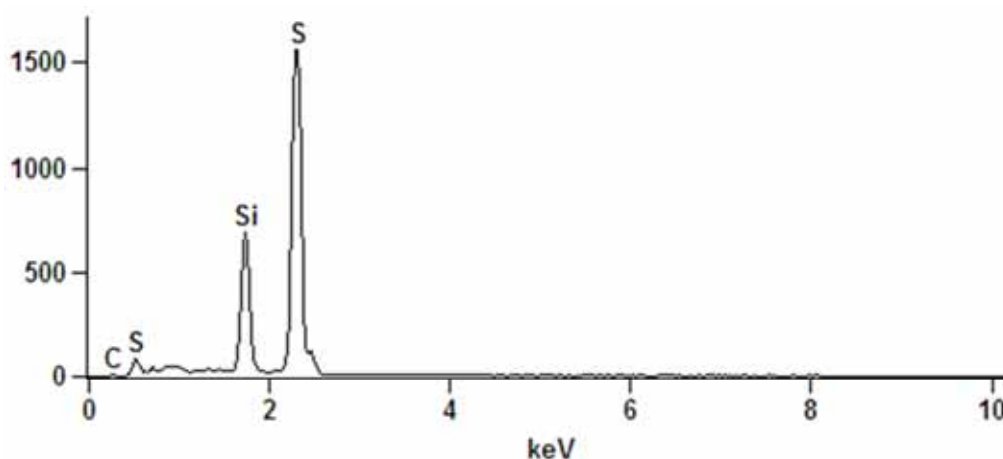
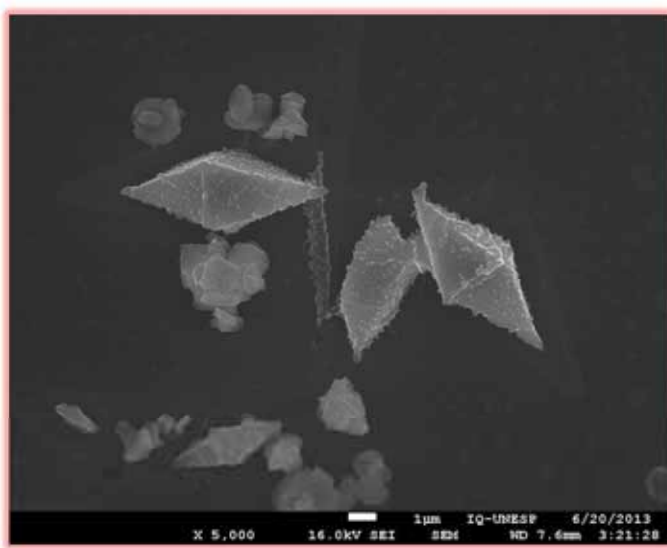
Figura 43 - XRD do resíduo sólido do processo de lixiviação (processo abiótico) na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos depois de 100 dias.



Fonte: Autor.

Outro ensaio paralelo de lixiviação (100 dias), com adição de $0,200$ e $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos foi realizado para complementar a discussão dos resultados de EIS. Os dados de DRX mostram a presença de jarosita e enxofre, mas 90% ($0,200 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+}) e 78% ($0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{2+}) de cobre foram recuperados, o que reforça a possibilidade de dissolução do mineral, mesmo na presença de precipitados.²³ Devido à recuperação mais elevada de cobre, os resíduos sólidos provenientes do ensaio contendo $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferrosos foram analisados utilizando microscopia eletrônica de varredura com microanálise e foi possível detectar fases de enxofre, indicando que o mineral foi dissolvido mesmo na presença da camada de enxofre (**Figura 44**).

Figura 44 - Imagem de SEM com o respectivo EDS para amostra de lixiviação submetida à presença de 0.200 mol L^{-1} de íons ferrosos em solução salina por 100 dias.



Fonte: Santos.³⁹

Embora esses resultados quantitativos e de análise de produtos tenham sido apresentados para tempos longos, na dissertação do grupo³⁹ foram analisadas alíquotas de solução e resíduos de lixiviação e biolixiviação em tempos mais curtos (7 dias) e houve indícios de formação dos mesmos produtos encontrados nos tempos finais. Isso sugere que tais produtos podem se formar em menos tempo e podem ser sugeridos como responsáveis pelas modificações observadas nos estudos eletroquímicos.

VI. CONCLUSÕES

Eletrodos de pasta de carbono modificados com calcopirita foram estudados principalmente por espectroscopia de impedância eletroquímica na presença e na ausência de *At. ferrooxidans* e íons ferrosos em solução salina ácida para diferentes tempos até cerca de cem horas. Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

A presença da calcopirita na pasta de carbono diminui o diâmetro dos arcos capacitivos dos diagramas de impedância de pelo menos 50 vezes, baixa o ângulo de fase no máximo na região de média frequência e diminui o módulo de impedância dos eletrodos em comparação aos diagramas de impedância obtidos na ausência do sulfeto mineral. A mudança na resposta de impedância dos eletrodos modificados com calcopirita com o tempo em solução salina ácida indica uma alteração da superfície do eletrodo associada à dissolução parcial ou total de óxidos metálicos com mudança na superfície da calcopirita podendo levar ao enriquecimento da superfície com sulfetos de cobre ou sulfetos deficientes em metais.

A camada à base de óxido metálico formado naturalmente na superfície calcopirita e detectada pela presença de oxigênio na microanálise da superfície de partículas do mineral é instável na solução salina ácida e praticamente desaparece em tempos de 14 a 43 horas dependendo da composição da solução. A instabilidade da camada parece aumentar na presença de íons ferrosos e *At. ferrooxidans*.

O processo de transferência de massa com eletrodo rotatório facilitou a transferência de carga nos eletrodos com calcopirita pelo transporte de oxigênio, prótons ou íons ferrosos até a superfície e remoção de produtos formados na superfície dificultando que se depositem sobre o eletrodo. A solução contendo 0.100 mol L^{-1} apresentou o maior efeito da rotação do eletrodo sobre a diminuição do arco capacitivo. Para uma mesma condição a resistência de transferência de carga aumenta com o tempo de ensaio sugerindo maiores modificações na superfície do eletrodo (calcopirita).

A imposição de valores de potencial constante por 4 horas nos eletrodos modificados com calcopirita produzem mudanças importantes na resposta eletroquímica, forte indicativo de alteração da superfície do eletrodo quer na camada

pré-existente de óxidos metálicos, quer na superfície da própria calcopirita. Essa aplicação de potencial diminuiu o tamanho do arco capacitivo de 10 a 20 vezes.

A influência da adição de íons ferrosos foi dependente de sua concentração e da condição hidrodinâmica: o arco capacitivo aumentou com $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e diminuiu com $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ em comparação à não adição desses íons em solução quiescente. A diferença pode estar relacionada à presença de íons férricos em maior quantidade que tanto dissolvem calcopirita como pode fazer parte da reação catódica e de camadas de oxi-hidróxidos na superfície do eletrodo. A adição de íons Fe^{2+} diminuiu significativamente o arco capacitivo com eletrodo rotatório modificado com calcopirita em função de melhorar o transporte de massa. As soluções contendo íons ferrosos mostraram turbidez ao final do ensaio, porém a solução contendo $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ mostrou turbidez desde o princípio dos experimentos, provavelmente devido à oxidação dos íons Fe^{2+} pelo oxigênio ou pela bactéria.

A impedância diminuiu significativamente na presença das bactérias quando a solução salina continha íons ferrosos devido ao poder altamente oxidante gerado pelo metabolismo das bactérias.

O conjunto de resultados permite sugerir que a melhor condição para dissolução do sulfeto mineral é o meio abiótico contendo $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ em solução agitada.

Os diferentes circuitos elétricos equivalentes (EEC) sugeridos para analisar os dados experimentais de impedância consideraram a presença de duas ou três constantes de tempo que foram associados ao processo de transferência de carga que envolve calcopirita, íons ferrosos e férricos/oxigênio, a presença da camada formada por óxidos metálicos, produtos de reações e / ou transferência de massa por difusão. A presença de camadas de produtos de reação foi também baseada em estudos do grupo em condições similares em que a análise de resíduos de lixiviação detectou enxofre e jarosita e de biolixiviação detectou jarosita, ao mesmo tempo em que observaram aceleração da dissolução de calcopirita na presença de íons ferrosos em meio abiótico.

A espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser uma boa ferramenta para antecipar alguns resultados obtidos por ensaios de lixiviação e biolixiviação que levam tempos mais longos, mas precisam ser apoiadas em técnicas de microanálise de superfície especialmente como no caso desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 JAUNKY, V. C.; A cointegration and causality analysis of copper consumption and economic growth in rich countries. **Resources Policy**, v. 38, p. 628-639, 2013.
- 2 CAMBERO, F.; O'BRIEN, R. Chile copper boom begins to fade as production headaches mount. **Mail Online**, 2014. Disponível em: <<http://www.dailymail.co.uk/wires/reuters/article-2797302/Chile-copper-boom-begins-fade-production-headaches-mount.html>>. Acesso em 04 de fevereiro de 2015.
- 3 GARCIA JÚNIOR, O.; BEVILAQUA, D. Micro-organismos, minerais e metais. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Ed.). **Microbiologia ambiental**. 2. ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2008. Cap. 3, p. 49-81.
- 4 GARCIA JÚNIOR, O.; URENHA, L. C. Lixiviação bacteriana de minérios. In: LIMA, U. A. (Ed.). **Biotecnologia industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. Cap. 22, v. 3, p. 285-512.
- 5 ACEVEDO, F.; GENTINA, J. C.; BUSTOS, S. Bioleaching of minerals- a valid alternative for developing countries. **Journal of Biotechnology**, v. 31, p. 115-123, 1993.
- 6 DEMERGASSO, C.: **Geomicrobiología en yacimientos, operaciones de biolixiviación y gestión de desechos mineros**. Centro de Biotecnología, Universidad de Concepción; Concepción, 2008. Curso Internacional.
- 7 GENTINA, J. C.; ACEVEDO, F. Application of bioleaching to copper mining in Chile. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 16, n. 3, 2013. doi:10.2225/vol16-issue3-fulltext-12
- 8 DEMERGASSO, C.; GALLEGUILLOS, F.; SOTO, P.; SERÓN, M.; ITURRIAGA, V. Microbial succession during a heap bioleaching cycle of low grade copper sulphides: does this knowledge mean a real input for industrial process design and control? **Hydrometallurgy**, v. 104, p. 382-390, 2009.
- 9 BEVILAQUA, D.; DIEZ-PEREZ, I.; FUGIVARA, C. S.; SANZ, F.; BENEDETTI, A. V.; GARCIA JUNIOR, O. Oxidative dissolution of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* analyzed by electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy. **Bioelectrochemistry**, v. 64, p. 79-84, 2004.
- 10 VERA, M.; SCHIPPERS, A.; SAND, W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation-part A. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 7529-7541, 2013.
- 11 YARZABAL A.; BRASSEUR G.; BONNEFOY V. Cytochromes c of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **FEMS Microbiology Letters**, v. 209, p. 189-195, 2002.

- 12 SAND, W.; GEHRKE, T.; JOZSA, P.G.; SCHIPPERS, A. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 159-175, 2001.
- 13 KINZLER, K.; GEHRKE, T.; TELEGDI, J.; SAND, W. Bioleaching—a result of interfacial processes caused by extracellular polymeric substances (EPS). **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 83-88, 2003.
- 14 LI, W.; YU, H. Insight into the roles of microbial extracellular polymer substances in metal biosorption. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 15-23, 2014.
- 15 GEHRKE T.; TELEGDI J.; THIERRY D.; SAND W. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching. **Journal of Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, p. 2743-2747, 1998.
- 16 AGATE A. D.; KORCZYNSKI, M. S.; LANDGREN, D. G. Extracellular complex from the culture filtrate of *Thiobacillus ferrooxidans*. **Journal of Microbiology**, v. 15, p. 259-264, 1969.
- 17 SKŁODOWSKA A.; MATLAKOWSKA, R. Influence of exopolymers produced by bacterial cells on hydrophobicity of substrate surface. **Journal of Biotechnology Techniques**, v. 11, p. 837-840, 1997.
- 18 POGLIANI, C.; DONATI, E. The role of exopolymers in the bioleaching of a non-ferrous metal sulphide. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 22, p. 88-92, 1999.
- 19 CORDOBA, E. M.; MUÑOZ, J. A.; BLAZQUEZ, M. L.; GONZALEZ, F.; BALLESTER, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion (Part II): effect of redox potential. **Hydrometallurgy**, v. 93, p. 88-96, 2008.
- 20 CORDOBA, E. M.; MUÑOZ, J. A.; BLAZQUEZ, M. L.; GONZALEZ, F.; BALLESTER, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion (Part IV): the role of redox potential in the presence of mesophilic and thermophilic bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 93, p. 106-115, 2008.
- 21 YU, R.; TAN, J.; YANG, P.; SUN, J.; OUYANG, X.; DAI, Y. EPS-contact-leaching mechanism of chalcopyrite concentrates by *A. Ferrooxidans*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, p. 1427-1432, 2008.
- 22 YU, R.; TAN, J.; GU, G.; HU, Y.; QIU, G. Mechanism of bioleaching chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in agar simulated extracellular polymeric substances media. **Journal of Central South University of Technology**, v. 17, p. 51-56, 2010.
- 23 YU, R.; LIU, J.; CHEN, A.; ZHONG, D.; LI, Q.; QIN, W.; QIU, G.; GU, G. Interaction mechanism of Cu^{2+} , Fe^{3+} ions and extracellular polymeric substances during bioleaching chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC2370. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, p. 231-236, 2013.

- 24 HOLMES, P. R.; CRUNDWELL, F. K. Polysulfides do not cause passivation: results from the dissolution of pyrite and implications for other sulfide minerals. **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 101-110, 2013.
- 25 CRUNDWELL, F. K. The dissolution and leaching of minerals mechanisms, myths and misunderstandings. **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 132-148, 2013.
- 26 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, 2008.
- 27 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, p. 81-87, 2008.
- 28 DEBERNARDI, G.; CARLESI, C. Chemical-electrochemical approaches to the study passivation of chalcopyrite. **Mineral Processing & Extractive Metallurgy**, v. 34, p. 10-41, 2013.
- 29 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, 2013.
- 30 AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S.; RUTTEN, F.; BRIGGS, D. ToF-SIMS and SEM study on the preferential oxidation of chalcopyrite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 80, p. 205-214, 2006.
- 31 KLAUBER, C. Fracture-induced reconstruction of a chalcopyrite (CuFeS_2) surface. **Surface and Interface Analysis**, v. 35, p. 415-428, 2003.
- 32 OLIVEIRA, C. de; LIMA, G. F. de; ABREU, H. A. de; DUARTE, H. A. Reconstruction of the chalcopyrite surfaces - a DFT study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 6357-6366, 2012.
- 33 AHONEN, L.; TUOVINEN, O. H. Alterations in surfaces and textures of minerals during the bacterial leaching of the complex sulfide ore. **Geomicrobiology Journal**, v. 10, n. 3/4, p. 207-217, 1992.
- 34 DAOUD, J.; KARAMANEV, D. Formation of jarosite during Fe^{2+} oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 960-967, 2006.
- 35 NEMATİ, N.; HARRISON, S. T. L.; HANSFORD, G. S.; WEBB, C. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects. **Biochemical Engineering Journal**, v. 1, p. 171-190, 1998.
- 36 KHOSHKHOO, M.; DOPSON, M.; SHCHUKAREV, A.; SANDSTRÖMA, Å. Electrochemical simulation of redox potential development in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate. **Hydrometallurgy**, v. 144, p. 7-14, 2014.

- 37 ARENA, F. A. **Estudos físico-químicos e de lixiviação de calcopirita (CuFeS₂) por *Acidithiobacillus ferrooxidans***. 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- 38 MELO, W. C. M. A. **Biossolubilização da calcopirita na presença dos íons cloreto e ácidos orgânicos**. 2010. 121 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- 39 SANTOS, A. L. A. **Efeito do potencial de óxido-redução na biolixiviação da calcopirita**. 2014. 127 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- 40 LU J.; DREISINGER, D. Solvent extraction of copper from chloride solution II: cuprous oxidation by oxygen coupled with simultaneous cupric solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 48-53, 2013.
- 41 BAES, C. F. Jr.; MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**. New York: John Wiley-Interscience, 1976.
- 42 HIROYOSHI, N.; KITAGAWA, M.; TSUNEKAWA, H. Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopirite leaching in sulfuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, v. 91, p. 144-149, 2008.
- 43 QIN, W.; YANG, C.; LAI, S.; WANG, J.; LIU, K.; ZHANG, B. Bioleaching of chalcopirite by moderately thermophilic microorganisms. **Bioresource Technology**, v.129, p. 200-208, 2013.
- 44 THIRD, K. A.; CORD-RUWISCH, R.; WATLING, H. R. Control of the redox potential by oxygen limitation improves bacterial leaching of chalcopirite. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 78, p. 433-441, 2002.
- 45 SANDSTRÖM, A.; SHCHUKAREV, A.; PAUL, J. XPS characterisation of chalcopirite chemically and bio-leached at high and low redox potential. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 505-515, 2005.
- 46 HIROYOSHI, N.; TSUNEKAWA, M.; OKAMOTO, H.; NAKAYAMA, R.; KUROIWA, S. Improved chalcopirite leaching through optimization of redox potential. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 47, p. 253-258, 2008.
- 47 NAVA, D.; GONZÁLEZ, I.; LEINEN, D.; RAMOS-BARRADO, J. R. Surface characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry of products formed during the potentiostatic reduction of chalcopirite. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4889-4899, 2008.
- 48 LARA, R. H.; GARCÍA-MEZA, J. V.; GONZÁLEZ, I.; CRUZ, R. Influence of the surface speciation on biofilm attachment to chalcopirite by *Acidithiobacillus thiooxidans*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 2711-2724, 2013.

- 49 AHMADI, A.; SCHAFFIE, M.; PETERSEN, J.; SCHIPPERS, A.; RANJBAR, M. Conventional and electrochemical bioleaching of chalcopyrite concentrates by moderately thermophilic bacteria at high pulp density. **Hydrometallurgy**, v. 106, p. 84-92, 2011.
- 50 MAJUSTE, D.; CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASARE, K.; DANTAS, M. S. S.; MAGALHÃES-PANIAGO, R. Electrochemical dissolution of chalcopyrite: detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. **Hydrometallurgy**, v. 111/112, p. 114-123, 2012.
- 51 GUOHUA, G.; HU, K.; ZHANG, X.; XIONG, X.; YANG, H. The stepwise dissolution of chalcopyrite bioleached by *Leptospirillum ferriphilum*. **Electrochimica Acta**, v. 103, p. 50-57, 2013.
- 52 KHOSHKHOO, M.; DOPSON, M.; SHCHUKAREV, A.; SANDSTRÖMA, Å. Chalcopyrite leaching and bioleaching: an X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) investigation on the nature of hindered dissolution. **Hydrometallurgy**, v. 149, p. 220-227, 2014.
- 53 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, 2015.
- 54 AHMADI, A.; RANJBAR, M.; SCHAFFIE, M.; PETERSEN, J. Kinetic modeling of bioleaching of copper sulfide concentrates in conventional and electrochemically controlled systems. **Hydrometallurgy**, v. 127/128, p. 16-23, 2012.
- 55 VELÁSQUEZ-YÉVENES, L.; NICOL, M.; MIKI, H. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: part 1. The effect of solution potential. **Hydrometallurgy**, v. 103, p. 108-113, 2010.
- 56 VELÁSQUEZ, P.; GÓMEZ, H.; RAMOS-BARRADO, J. R.; LEINEN, D. Voltammetry and XPS analysis of a chalcopyrite CuFeS_2 electrode. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 140, p. 369-375, 1998.
- 57 GARCIA JÚNIOR, O. Isolation and purification of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* from some coal and uranium mines of Brazil. **Revista de Microbiologia**, v. 20, n. 1, p. 1-6, 1991.
- 58 TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison with carbon-14 dioxide-fixation and iron oxidation as measures of growth. **Archiv fuer Mikrobiologie**, v. 88, n. 4, p. 285-298, 1973.
- 59 BARRON, J. L. C.; LUEKING, D. R. Growth and maintenance of *Thiobacillus ferrooxidans* cells. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, p. 2801-2806, 1990.

- 60 HORTA, D. G.; BEVILAQUA, D.; ACCIARI, H. A.; GARCIA JÚNIOR, O.; BENEDETTI, A. V. Optimization of the use of carbon paste electrodes (CPE) for electrochemical study of the chalcopyrite. **Química Nova**, v. 32, p. 1734-1738, 2009.
- 61 FERREIRA, A. A. P.; RIBEIRO, S. J. L.; FUGIVARA, C. S.; CAIUT, J. M. A.; SARGENTELLI, V.; BENEDETTI, A. V. Eletrodo de pasta de carbono em minicavidade de contato sólido. **Eclética Química**, v. 36, p. 183-204, 2011.
- 62 BOUKAMP, B. A. A package for impedance/admittance data analysis. **Solid State Ionics**, v. 18/19, p. 136-140, 1986.
- 63 VERBAAN, B.; CRUNDWELL, F. K. An electrochemical model for the leaching of a sphalerite concentrate. **Hydrometallurgy**, v. 16, p. 345-359, 1986.
- 64 BEVILAQUA, D.; LEITE, A. L. L. C.; GARCIA JUNIOR, O.; TUOVINEN, O. H. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 587-592, 2002.
- 65 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, p. 257-267, 2002.
- 66 HIROYOSHI, N.; HIROTA, M.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. **Hydrometallurgy**, v. 47, p. 37-45, 1997.
- 67 HIROYOSHI, N.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. **Hydrometallurgy**, v. 60, p. 185-197, 2001.
- 68 HOLLIDAY, R. I.; RICHMOND, W. R. An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 288, p. 83-98, 1990.
- 69 ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, D. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- 70 LEVIE, R. On porous electrode in electrolyte solution: I. Capacitance effects. **Electrochimica Acta**, v. 8, p. 751-780, 1963.
- 71 LEVIE, R. On porous electrode in electrolyte solution-IV. **Electrochimica Acta**, v. 9, p. 1231-1245, 1964.
- 72 LEVIE, R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. **Electrochimica Acta**, v. 10, n. 2, p. 113-130, 1965.
- 73 JORCIN, J. B.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1473-1479, 2006.

74 CAI, M.; PARK, S. M. Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v.143, p. 3895-3902, 1996.

75 LEVIE, R. Fractals and rough electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 281, p. 1-21, 1990.

76 GHAHREMANINEZHAD, A.; DIXON, D. G.; ASSELIN, E. Kinetics of the ferric–ferrous couple on anodically passivated chalcopyrite (CuFeS_2) electrodes. **Hydrometallurgy**, v. 125/126, p. 42-49, 2012.

77 BEVILAQUA, D.; LAHTI, H.; SUEGAMA, P. H.; GARCIA JUNIOR., O.; BENEDETTI, A. V.; PUHAKKA, J. A.; TUOVINEN, O. H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. **Hydrometallurgy**, v. 138, p. 1-13, 2013.

78 BEVILAQUA, D.; DIÉZ-PEREZ, I.; FUGIVARA, C. S.; SANZ, F.; GARCIA JUNIOR, O.; BENEDETTI, A. V. Characterization of bornite (Cu_5FeS_4) electrodes in the presence of the bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 637-644, 2003.