

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

Riberto Nunes Peres

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE MINÉRIO CONCENTRADO DE
CALCOPIRITA EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.**

**Araraquara
2022**

RIBERTO NUNES PERES

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE MINÉRIO CONCENTRADO DE
CALCOPIRITA EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.

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
Coorientadora: Profa. Dra. Denise Bevilaqua

Araraquara
2022

P437e Peres, Riberto Nunes
Estudo eletroquímico de minério concentrado de calcopirita em ensaios de lixiviação / Riberto Nunes Peres. -- Araraquara, 2022
166 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Assis Vicente Benedetti
Coorientadora: Denise Bevilaqua

1. Calcopirita. 2. Eletroquímica. 3. Microscopia eletrônica. 4. Enxofre. 5. Minérios de cobre. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

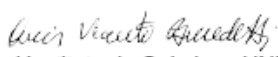
TÍTULO DA TESE: "ESTUDO ELETROQUÍMICO DE MINÉRIO CONCENTRADO DE CALCOPIRITA EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO."

AUTOR: RIBERTO NUNES PERES

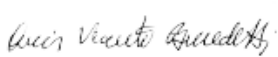
ORIENTADOR: ASSIS VICENTE BENEDETTI

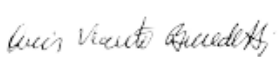
COORIENTADORA: DENISE BEVILAQUA

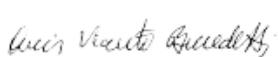
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI (Participação Virtual) 
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profa. Dra. PATRICIA HATSUE SUEGAMA (Participação Virtual) 
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas - UFGD - Dourados

Prof. Dr. ZEKI NAAL (Participação Virtual) 
Departamento de Física e Química / Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto

Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO (Participação Virtual) 
Departamento de Química e Energia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP - Guaratinguetá

Profa. Dra. HELOISA ANDREA ACCIARI (Participação Virtual) 
Departamento de Química e Energia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP - Guaratinguetá

Araraquara, 18 de maio de 2022

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Riberto Nunes Peres

Nascimento: 12 de maio de 1992

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Terra Rica – PR

Estado Civil: Casado

Filiação: Riberto Peres e Helena Aparecida Cordeiro Nunes Peres

Endereço: Avenida Luiz de Camões, n. 1932, Araraquara – SP

E-mail: ribertonunes@hotmail.com

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

Nome em citações bibliográficas: PERES, R. N.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2015 – 2016 - Mestrado em Química.

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

Orientador: Assis Vicente Benedetti.

Coorientadora: Denise Bevilaqua.

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

Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, Brasil.

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

Orientadora: Patrícia Hatsue Suegama.

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

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados

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

-BARROZO, S.; **PERES, R. N.**; WITZLER, M. J.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S. Electrochemical noise analysis to obtain the R_{sn} value via FFT using Excel. **Eclética Química Journal**, **45** (2020) 71-75.

-CINCA, N.; LAVIGNE, O.; **PERES, R. N.**, CONZE, S.; HOEHN, S.; DOSTA, S.; KOIVULUOTO, H.; KIM, C.; DA SILVA, F. S.; MATIKAINEN, V.; JAFARI, R.; TARRÉS, E.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical corrosion characterization of submicron WC-12Co coatings produced by CGS and HVOF compared with sintered bulks, **Coatings**, **12** (2022) 620 (p.1-17). <https://doi.org/10.3390/coatings12050620>.

Capítulo de livro

BEVILAQUA, D.; RISSONI TOLEDO, A. G.; GUIMARÃES CROCCO, L.; **PERES, R. N.**; BIANCALANA DA COSTA, R.; BENEDETTI, A. V.; TUOVINEN, O. H. **Chalcopyrite dissolution: challenges**, 2022. Springer.

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

- Trabalho completo no Hydroprocess 2019: “Cyclic Voltammetry Study of Chalcopyrite with the Addition of Cu and Fe ions into the Salt Solution”, junho de 2019.

Resumos publicados em anais de eventos científicos

- Resumo de trabalho apresentado na forma de pôster no Marco Inicial da SBEE: “Estudo voltamétrico de calcopirita em diferentes velocidades de varredura em solução salina”, março de 2017.
- Resumo de trabalho apresentado na forma oral no Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica: “Estudo morfológico e eletroquímico da oxidação de calcopirita em solução salina de biolixiviação”, abril de 2017.
- Resumo de trabalho no 3rd International Conference on Applied Mineralogy & Advanced Materials: “Electrochemical Study of Chalcopyrite and Morphological Characterization in Salt Solution.”, julho de 2018.
- Resumo de trabalho no 30º Congresso de Iniciação Científica: “Estudo da influência de íons Fe(II) na dissolução de calcopirita.”, setembro de 2018.
- Resumo de trabalho apresentado na forma de pôster na 1ª Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica: “Study of Oxidation/Reduction of Chalcopyrite by Square Wave Voltammetry in Salt Solution”, novembro/2018.
- Resumo de trabalho na 1ª Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica: “Cyclic voltammetry studies of chalcopyrite”, novembro de 2018.

Participação em eventos científicos:

- Marco Inicial da SBEE – Santo André – SP, março de 2017.
- XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE – Natal – RN, abril/2017.
- 1ª Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica - Ribeirão Preto -SP, novembro de 2018.

Outros

Participação na banca de trabalho de conclusão de curso de Paulo Cezar do Nascimento intitulado “Caracterização estrutural e eletroquímica de ligas de alumínio AA2024 e AA7475 soldadas por fricção” na Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), 23/02/18.

Dedico...

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

AGRADECIMENTOS

- Agradeço em primeiro lugar a Deus que me proporcionou todas as chances, desafios e realizações, além de conhecer pessoas especiais e superar todos os percalços durante o Doutorado.
- Especialmente a minha companheira de todo esse processo *Taíssa*, por toda paciência, carinho, companheirismo e apoio incondicional. As minhas filhas que entraram no decorrer da caminhada e me fortaleceram até a reta final.
- À minha família, meus pais *Riberto Peres* e *Helena Aparecida Cordeiro Nunes Peres*, pelo total incentivo e força durante todo este tempo e encarar junto comigo esse desafio. E a minha irmã *Heline* (謝謝妹妹), por todas as conversas e discussões. Também a minha família como um todo, aos meus avós e tios que muitas vezes me deram força e apoio.
- Ao meu orientador, *Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti*, pela orientação, paciência, disposição, ensinamentos, e incentivos durante todo esse período que possibilitaram meu amadurecimento pessoal e profissional. E o exemplo de caráter e conduta ética e profissional.
- A Profa. *Dra. Denise Bevilaqua*, pela coorientação e apoio no desenvolvimento de atividades durante o Doutorado. As conversas francas e produtivas foram essenciais no decorrer do processo.
- Ao *Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara* pela disposição, ensinamentos e apoio no laboratório.
- À Profa. *Dra. Patrícia Hatsue Suegama*, nas conversas produtivas e formas de analisar os resultados durante esse período.
- Aos meus colegas e amigos de Araraquara e companheiros de laboratório do GEMAT, em especial, Fernando, Haroldo e Jéssica, Raone pessoas que tive o prazer de conviver, e que muitas vezes me proporcionaram bons momentos. A todos do laboratório BAMMA, sob a coordenação da Profa. *Dra. Denise Bevilaqua*, que me auxiliariam no desenvolvimento do trabalho e discussões produtivas.
- Aos meus amigos de Terra Rica, que mesmo sem muito tempo e disponibilidade para o convívio sempre me apoiaram nos meus desafios.
- A banca da qualificação composta por Profa. *Dra. Maria Valnice Boldrin* e Prof. *Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi*, que enriqueceram esse estudo com suas relevantes contribuições.

- A pós-doc Kallyni que ajudou a desenvolver estudos como fotocorrente catalítica.
- A todos os funcionários: da Seção Técnica de Pós-Graduação e da biblioteca do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.
- Agradeço ao LMA-IQ e ao GFQM pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura e medidas de difração de Raios X."
- Enfim a todas as pessoas que contribuíram de forma direta e indireta para realização deste trabalho.
- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.
- A empresa Vale pelo fornecimento das amostras estudadas e o suporte financeiro para o desenvolvimento do projeto (Fundunesp 2557/2016).

...MUITO OBRIGADO!

*“Por vezes sentimos que aquilo
que fazemos não é senão uma
gota de água no mar. Mas o
mar seria menor se lhe faltasse
uma gota”.*

(Madre Teresa de Calcuta)

RESUMO

A calcopirita é a principal fonte de cobre disponível no mundo, representando aproximadamente 70% do todo, porém é extremamente resistente ao ataque químico e bacteriano. A lenta dissolução da calcopirita em diferentes condições experimentais tem sido atribuída à formação de uma camada passiva, ao caráter semicondutor intrínseco do mineral, ou à modificação da superfície pela liberação preferencial de íons ferrosos nos estágios iniciais de dissolução, resultando em depleção de metais dentro de alguns nanômetros de espessura. Esse assunto ainda é controverso e requer mais estudos para entender os diferentes processos de oxidação/redução da calcopirita e os fatores limitantes da dissolução. Este trabalho teve como objetivo avaliar os processos de oxidação e redução de eletrodos maciços e preparados a partir de pó de concentrado de calcopirita por diferentes técnicas eletroquímicas convencionais em solução salina ácida ($\text{pH} = 1,8$), com suporte de análise morfológica, microestrutural e da composição química da superfície antes e após os diversos processos eletroquímicos, e da quantificação em solução dos íons produzidos durante os processos eletroquímicos. Os resultados eletroquímicos permitiram conhecer vários processos dependentes do potencial, associados à formação de espécies químicas na superfície do mineral, sendo as mais prováveis S^{2-} , S_2^{2-} , SO_x^{2-} , S^0 , fosfato férrico, covelita e calcocita, bem como a liberação de íons cobre e ferro em solução e H_2S gasoso. A adição de íons cobre e/ou ferro em solução modificou a resposta eletroquímica da calcopirita, alterando os potenciais dos picos de oxidação e redução, diminuindo a impedância do sistema eletrodo/solução e facilitando a dissolução do mineral. A análise dos resultados não sustenta a formação de uma camada passiva na superfície da calcopirita como responsável pela baixa taxa de dissolução e sugere que a lenta dissolução da calcopirita está associada com o caráter semicondutor do tipo-n do mineral. Os resultados também apontam para uma possível contribuição da difusão de íons dentro de camadas com depleção de metais.

PALAVRAS-CHAVE: Calcopirita. Eletroquímica. Microscopia eletrônica. Enxofre. Minérios de cobre.

ABSTRACT

Chalcopyrite is the main source of copper in the world, amounting to nearly 70% of the copper reserves, nonetheless, chalcopyrite is highly recalcitrant to chemical and biological processing. The slow chalcopyrite dissolution under different experimental conditions has been basically attributed to the passive layer formation, less to the intrinsic semiconductor character of the mineral, or in few works to the surface modification by the preferential release of ferrous ions in the initial dissolution stages, resulting in metals depletion within a few nanometers thick. This issue is still controversial and requires further studies to understand the different oxidation/reduction processes of chalcopyrite and the limiting factors of dissolution. The aim of this work was to evaluate the oxidation and reduction processes of massive electrodes and prepared from powdered chalcopyrite concentrate by different conventional electrochemical techniques in acid saline solution (pH=1.8), supported by the morphological, microstructural, and chemical composition analyses of the surface before and after the different electrochemical processes, besides the quantification in solution of the ions produced during the electrochemical processes. The electrochemical results allowed to know several potential-dependent processes associated with the chemical species formation on the mineral surface, the most likely being S^{2-} , S_2^{2-} , SO_x^{2-} , S^0 , ferric phosphate, covellite and chalcocite, as well as the ions released in solution and H_2S gas. The addition of copper and/or iron ions in solution modified the electrochemical chalcopyrite response, altering the potentials of oxidation and reduction peaks, reducing the impedance of the electrode/solution system and facilitating the dissolution of the mineral. The analysis of the results does not support the formation of a passive layer on the chalcopyrite surface as responsible for the low dissolution rate and suggests that the slow dissolution of chalcopyrite is associated with the n-type semiconductor character of the mineral. The results also point to a possible contribution of ion diffusion within metal-depleted layers.

KEYWORDS: Chalcopyrite. Electrochemical. Electron Microscope. Sulphur. Copper minerals.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Célula eletroquímica para obtenção dos dados ENA. 44
- Figura 2** - VCs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo (A) 47
ou potencial negativo (B) no intervalo de +1,0 até -1,0 V/E_{ref}, a 20 mV s⁻¹ e
25 °C.
- Figura 3** - VCs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo (A) 50
ou potencial negativo (B) no intervalo de +1,5 até -1,5 V/E_{ref}, a 20 mV s⁻¹ e
25 °C.
- Figura 4** - VCs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potencial 52
negativo (A) entre -0,60 e +0,60 V/E_{ref}; (B) entre -0,75 V e +0,60 V/E_{ref}, v =
20 mV s⁻¹.
- Figura 5** - VC da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potencial 53
positivo entre -0,05 e +0,60 V/E_{ref}, v = 20 mV s⁻¹.
- Figura 6** - VCs registrados na região potencial ± 1,0 V/E_{ref} com a adição de 55
20 10⁻³ mol L⁻¹ de íons Cu (II) em solução salina, v = 20 mV s⁻¹ a
25 °C: (A) EPC-calcopirita e (B) carbono vítreo.
- Figura 7** – Cronoamperogramas da calcopirita em EPC nos potenciais de: 59
(A) +0,40 e +0,60 V/E_{ref} e (B) +0,80 e +1,0 V/E_{ref}, por aproximadamente 14
h.
- Figura 8** - Superfície do eletrodo de EPC com mineral após os ensaios de 61
CA aplicando +0,60 V/E_{ref} e espectro de EDS com a composição
elementar.
- Figura 9** - Superfície do mineral após os ensaios de CA aplicando +0,80 61
V/E_{ref} e espectro de EDS da superfície com a composição elementar.
- Figura 10** - CAs da calcopirita nos potenciais (V/E_{ref}) de: (A) -0,40, -0,60 e 62
(B) -0,80 e -1,0 por aproximadamente 14 h.
- Figura 11** – (A) Superfície do eletrodo EPC-mineral após os ensaios 63
eletroquímicos aplicando -0,80 V/E_{ref} e (B) espectro de EDS da superfície
com a composição elementar.

Figura 12 - (A) Corrente vs. tempo do ensaio de VOQ da calcopirita maciça 67
nos intervalos de potenciais de +0,60 e -0,40 V/E_{ref}; (B) superfície do
mineral após os ensaios de VOQ; (C) espectro de EDS da superfície com
a composição elementar; (D) MEV da superfície antes do ensaio
eletroquímico.

Figura 13 - (A) Corrente vs. tempo do ensaio de VOQ da calcopirita maciça 68
nos intervalos de potenciais de +0,80 V e -0,40 V/E_{ref}; (B) superfície do
mineral após os ensaios de VOQ e (C) espectro de EDS da superfície com
a composição elementar.

Figura 14 - Corrente vs. tempo do ensaio de VOQ da calcopirita agitando 72
a solução nos intervalos de potenciais de +0,80 V e -0,80 V/E_{ref}. (A)
utilizando a frequência de 10 mHz; (B) utilizando a frequência de 100 mHz.
Fotos da célula eletroquímica após o ensaio de VOQ mostrando como fica
a solução após a eletrólise: (C) ensaio da figura 14A, (D) ensaio da figura
14B.

Figura 15 - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K: 75
(A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da
calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e log |Z| vs. log (f).

Figura 16 - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K 77
com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h;
Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode
 ϕ e log |Z| vs. log (f).

Figura 17 - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K 79
com 100 mmol L⁻¹ de Cu(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h;
Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode
 ϕ e (D) log |Z| vs. log (f).

Figura 18 - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K 81
com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 100 mmol L⁻¹ de Cu(II): (A) Variação do E_{OCP}
com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada:
(B) Nyquist; (C) Bode ϕ e (D) log |Z| vs. log (f).

Figura 19 - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K: (A) 83
Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita
em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e log |Z| vs. log (f).

- Figura 20** - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e log |Z| vs. log (f). 85
- Figura 21** - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 20 mmol L⁻¹ de Cu(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e log |Z| vs. log (f). 87
- Figura 22** - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II) + 20 mmol L⁻¹ de Cu(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e log |Z| vs. log (f). 88
- Figura 23** - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II) + 100 mmol L⁻¹ de Cu(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e log |Z| vs. log (f). 90
- Figura 24** - Circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajustar os diagramas de EIS da calcopirita maciça: (A) para todas as amostras analisadas, exceto (B) contendo 100 mmol L⁻¹ de Cu, em solução A do meio T&K. 93
- Figura 25** - Medidas de E_{OCP} em diferentes condições experimentais: (A) em calcopirita maciça e (B) eletrodo de pasta de carbono com o tempo até 100 h. 102
- Figura 26** - Medidas de ENA em diferentes condições experimentais com adição de íons em solução A do meio T&K: (A) calcopirita maciça e (B) EPC com o tempo de até 144 h. 105
- Figura 27** - Medidas de ENA na forma de ruído espectral para frequência tendendo a zero em diferentes condições experimentais com adição de íons em solução A do meio T&K: (A) calcopirita maciça e (B) EPC com o tempo de até 168 h. 108
- Figura 28** – Imagem de MEV (A), espectro EDS (B) e espectro de XPS (C) de calcopirita antes das medições eletroquímicas. 111

Figura 29 – Voltamogramas de varredura linear de potencial de calcopirita de +0,25 até (V/E_{ref}): (A) +0,585 (inserto +0,400), (B) +0,650, (C) +0,680, (D) +0,740, (E) +0,85 e (F) +1,0 em solução salina ácida a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ e 25°C . 112

Figura 30 – Imagens de MEV da superfície do mineral após LPSV de +0,25 até (V/E_{ref}): (A) +0,585, (B) +0,65, (C) +0,68, (D) +0,74, (E) + 0,85, e (F) +1,0 em solução salina ácida a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ a 25°C . 114

Figura 31 - Espectros de XPS de alta resolução dos orbitais S 2p coletados para várias amostras não tratada e tratadas eletroquimicamente (LPSV até diferentes potenciais a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$) mostrados dentro dos gráficos. (a), (b), (c), (d), (e) e (f) indicam a condição experimental e (') o elemento enxofre. 120

Figura 32 - Espectros de XPS de alta resolução dos orbitais Fe $2p_{3/2}$ coletados para várias amostras não tratada e tratadas eletroquimicamente (LPSV até diferentes potenciais a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$) mostrados dentro dos gráficos. (a), (b), (c), (d), (e) e (f) indicam a condição experimental e (") o elemento ferro. 123

Figura 33 – Espectros de XPS de alta resolução dos orbitais P 2p coletados para amostras LPSV em diferentes potenciais finais em $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ mostrados dentro dos gráficos. (a), (b) e (c) indicam a condição experimental e (") o elemento fósforo. 124

Figura 34 – Razão entre enxofre ou ferro/cobre das análises de XPS em função dos potenciais finais do LPSV. 126

Figura 35 - Concentração relativa das espécies (A) enxofre, (B) ferro e (C) cobre em função das diferentes modificações da superfície da calcopirita por LPSV. 129

Figura 36 - Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustados (linha contínua) de calcopirita em solução ácida a 25°C após a medição de 24 h de E_{OCP} , e obtidos após os experimentos de LPSV (seguidos por 1 h em E_{OCP}) até (V/E_{ref}): (A) +0,40; +0,585 e (B): +0,65; +0,68; +0,74; +0,85 e +1,0. Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os dados de EIS (C) da Fig. 36A e (D) da Fig. 36B. 135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidades dos reagentes para a solução A do meio T&K.	40
Tabela 2 – Programa de potencial dos diferentes ensaios de VOQ	43
Tabela 3 - Concentrações de cobre e ferro total em solução após as diferentes condições para os ensaios eletroquímicos.	64
Tabela 4 - Efeito da agitação da solução e frequência da onda quadrada nos resultados de eletrólise.	73
Tabela 5 - Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K. Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	94
Tabela 6 - Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 100 mmol L ⁻¹ de Cu(II). Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	96
Tabela 7 – Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L ⁻¹ de Fe(II). Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	97
Tabela 8 – Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L ⁻¹ de Fe(II) + 100 mmol L ⁻¹ de Cu(II). Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	99
Tabela 9 – Porcentagens atômicas de ferro, cobre, enxofre, oxigênio e fósforo detectadas na superfície do eletrodo após polarizar o eletrodo de +0,25 V/E _{ref} para diferentes potenciais a 0,01 mV s ⁻¹ e as concentrações correspondentes de íons de ferro e cobre no eletrólito.	115
Tabela 10 – Quantidades relativas de espécies químicas identificadas nos espectros de XPS de alta resolução.	118
Tabela 11 – Parâmetros dos ajustes de EIS de cada elemento do circuito elétrico equivalente (Figs. 36A e 36B), e o correspondente desvio entre parênteses obtidos após as LPSVs em diferentes potenciais finais.	138

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E UNIDADES

EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
E_{OCP}	Potencial de circuito aberto
CPE	Elemento de fase constante
E_{ref}	Eletrodo de referência (Ag AgCl KCl _{3mol/L})
R	Resistor
Z_{imag}	Componente imaginário da impedância
Z_{real}	Componente real da impedância
f	Frequência
Hz	Hertz
m	mili
V	Volt
mol L ⁻¹	Concentração em quantidade de matéria
h	Hora
Φ	Ângulo de fase
χ^2	Qui-quadrado
E	Potencial
k	Quilo (10 ³)
Z	Módulo de impedância
A	Ampère
I	Corrente
Ω	Ohm
cm ²	Centímetro quadrado
μ	Micro
ca.	Composição atômica
t	Tempo
Eq	Equação
KKT	Transformadas de Kramers-Kroning
CEE	Circuito elétrico equivalente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios X
VC	Voltametria cíclica
LPSV	Voltametria linear

CA	Cronoamperometria
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
AAS	Espectrometria de absorção atômica
DRX	Difração de raios X
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
<i>At. ferrooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
J	Joule
eV	Elétron-Volt
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
T&K	Tuovinen e Kelly
rpm	Rotação por minuto
rms	Root mean square
AES	Espectroscopia de elétrons Auger
EPC	Eletrodo de pasta de carbono
TU	Tioureia
FDS	Dissulfeto de formamidina
FWHM	Largura na metade do máximo
SECM	Microscopia Eletroquímica de Varredura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 PROPRIEDADES DA CALCOPIRITA	27
2.2 ABORDAGENS ELETROQUÍMICAS PARA DISSOLUÇÃO DE CALCOPIRITA	32
2.3 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E PRODUTOS FORMADOS	36
3 OBJETIVOS	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 MATERIAL DE PARTIDA	39
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E SOLUÇÕES	39
4.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	40
<i>4.3.1 Voltametria Cíclica (VC)</i>	<i>41</i>
<i>4.3.2 Cronoamperometria (CA)</i>	<i>41</i>
<i>4.3.3 Potencial em circuito aberto (E_{OCP})</i>	<i>41</i>
<i>4.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)</i>	<i>41</i>
<i>4.3.5 Voltametria de Onda quadrada (VOQ)</i>	<i>42</i>
<i>4.3.6 Ruído Eletroquímico (ENA)</i>	<i>43</i>
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	44
4.5 ANÁLISE DO ELETRÓLITO	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA	46
5.2 CRONOAMPEROMETRIA (CA)	58
5.3 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA	65
5.4 ESTUDOS COM ADIÇÃO DE Fe^{2+} E/OU Cu^{2+} À SOLUÇÃO	73
5.5 ESTUDO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO DA CALCOPIRITA	101

5.6 OXIDAÇÃO DE CALCOPIRITA: ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR DO POTENCIAL, ANÁLISE DA SUPERFÍCIE E SOLUÇÃO	109
5.6.1 <i>Modificação eletroquímica da superfície do mineral, análise da superfície e solução.....</i>	<i>109</i>
5.6.2 <i>Interpretação da influência do potencial nas modificações da superfície da calcopirita.....</i>	<i>126</i>
5.6.3 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica após os testes de LPSV .</i>	<i>133</i>
5.6.4 <i>Explicação dos resultados de Impedância Eletroquímica e Circuito elétrico Equivalente</i>	<i>142</i>
6 CONCLUSÕES	145
REFERÊNCIAS	147
APÊNDICE	161
PERSPECTIVAS FUTURAS	166

1 INTRODUÇÃO

O cobre figura como o 3º metal mais consumido no mundo, e seu consumo vem aumentando consistentemente com a indústria e tecnologia. O cobre tem uma ampla gama de aplicações industriais e de consumo devido à sua alta condutividade térmica e elétrica e à propensão a formar ligas metálicas com muitos outros metais. A demanda global de cobre continua a aumentar porque desempenha um papel indispensável nas tecnologias modernas, incluindo aplicações em áreas de energia renovável. Cerca de 70% das reservas globais de cobre são minérios de calcopirita (CuFeS_2) e 70-80% da produção de cobre vem desse mineral (NYEMBWE *et al.*, 2018).

A lenta dissolução da calcopirita tem sido discutida recentemente considerando, especialmente, três principais abordagens: o comportamento semicondutor desse mineral (CRUNDWELL, 1987, 2013, 2015, 2021; HOLMES; CRUNDWELL, 2013), a depleção de metais das camadas externas formadas na superfície da calcopirita (MIKHLIN *et al.*, 2017a, 2004) e a formação de camadas passivas por diferentes intermediários ou subprodutos gerados na superfície da calcopirita que seriam capazes de bloquear parcialmente ou totalmente a dissolução do mineral (DUTRIZAC, 1978, 1991; GHAREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; GÓMEZ *et al.*, 1996; HOLLIDAY; RICHMOND, 1990; KLAUBER, 2008; KLAUBER *et al.*, 2001a; MAJUSTE *et al.*, 2012a; NICOL, 2017a; NICOL; ZHANG, 2017; PARKER *et al.*, 2003; SASAKI; TAKATSUGI; TUOVINEN, 2012; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010; VIRAMONTES-GAMBOA; RIVERA-VASQUEZ; DIXON, 2007; VIRAMONTES-GAMBOA; RIVERA-VÁSQUEZ; DIXON, 2006; YIN *et al.*, 1995, 2000). Recentemente, a ideia de passivação da superfície foi criticada por O'Connor e Eksteen (O'CONNOR; EKSTEEN, 2020). Portanto, há diversas abordagens controversas que são atualmente usadas para tentar explicar a baixa taxa de dissolução da calcopirita.

A lenta dissolução da calcopirita também é atribuída à sua alta refratariedade devido à grande energia de rede cristalina e, por um longo período, à formação de camadas passivas, que cobririam parcial ou totalmente sua superfície, limitando sua dissolução. Várias espécies já foram identificadas como sendo capazes de "passivar" a superfície da calcopirita, algumas delas são enxofre elementar, polissulfetos e hidróxidos ou óxidos de ferro e jarosita ($\text{XFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ com $\text{X} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{H}^+$ ou

NH_4^+) em processos de (bio)lixiviação química. Essa camada "passiva" é considerada formar-se após certo período de contato entre a solução e a superfície, ocasionando um bloqueio parcial ou total da dissolução do mineral (GÓMEZ et al., 1996; HOLLIDAY; RICHMOND, 1990; YIN et al., 2000).

Nas últimas décadas, vários estudos identificaram intermediários do processo de dissolução da calcopirita, como dissulfetos (S_2^{2-}) (KLAUBER, 2008; KLAUBER et al., 2001a; PARKER et al., 2003), polissulfetos (S_n^{2-}) (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; KLAUBER, 2008), sulfetos com déficit em metais ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ com $y > x$) (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; MAJUSTE et al., 2012a), CuS_2 (YIN et al., 1995), enxofre elementar (S^0) (KLAUBER, 2008; KLAUBER et al., 2001a; SASAKI; TAKATSUGI; TUOVINEN, 2012) e jarosita (KLAUBER, 2008; KLAUBER et al., 2001a) que já foram identificados no processo de dissolução da calcopirita e apontados como responsáveis por bloquear a superfície do mineral.

Em relação aos estudos sobre a depleção de metais em camadas formadas na superfície da calcopirita, Mikhlin et al. (2017) compararam a capacidade de sulfetos não-estequiométricos e intermediários formados em diferentes minerais como calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) e calcocita (Cu_2S) de passivar sua superfície. Os resultados mostraram que não houve formação de covelita (CuS) na superfície do mineral durante a oxidação da calcopirita, mas há formação de sulfetos não estequiométricos ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$, Cu_xS). Nesses estudos foram feitos ensaios experimentais e simulações computacionais para descrever o comportamento da calcopirita em escala subatômica (MIKHLIN et al., 2017a, 2004).

Outro tipo de abordagem que tenta explicar a baixa taxa de dissolução da calcopirita mostra que não há formação de camada passiva na superfície da calcopirita ou que os produtos formados dessa camada não impedem a dissolução do mineral. Mas, a lenta cinética de lixiviação da calcopirita pode ser atribuída ao comportamento semicondutor do mineral (CRUNDWELL, 2015). A estrutura de bandas para um semicondutor é caracterizada por transição de bandas proibidas (*band gap*) entre a banda de valência preenchida e a banda de condução vazia com dois tipos de portadores de carga: os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência. Para o semicondutor há um excesso de densidade de carga em uma região que vai de uma distância no interior do mineral até sua superfície,

chamada de "região de carga espacial". O excesso de densidade de carga na superfície do sólido (região espacial da distribuição de carga) resulta em uma "dobra das bandas" na interface mineral/ar, solução, e essa característica modifica a estrutura do material. No entanto, a calcopirita possui uma estrutura eletrônica complexa, indicada pelo esquema de diagrama de nível de energia baseado em propriedades ópticas proposto por Oguchi et al. (1980). Crundwell (2021) baseado nos estudos de Kambara (1974) e Oguchi et al. (1980) propôs que os orbitais moleculares Cu4s Fe4s-S4s são não ocupados de menor energia na banda de condução. Os orbitais S3p ocupam a banda de valência superior e são não ligantes, tendo abaixo os orbitais ligantes Cu3d-S3p e Fe3d-S3p que correspondem à banda de valência, constituindo os orbitais moleculares mais alto ocupados. Entre a banda de valência superior e a banda de condução há os orbitais de caráter antiligante vazios 2e e 4t₂ do Fe3d com mistura de orbitais S3p. Segundo Crundwell os orbitais moleculares mais baixos não ocupados Cu4s Fe4s e S4s da banda de condução são antiligantes e estão acima da banda de valência, o *band gap* entre estes e a banda de valência é de 3,2 eV, mas o *band gap* da calcopirita é, em geral considerado cerca de 0,6 eV, o que sugere ser a estrutura eletrônica da calcopirita mais complexa, podendo ser os elétrons da banda de valência excitados por luz a diferentes níveis e não apenas à banda de condução (CRUNDWELL, 2021; KAMBARA, 1974; OGUCHI; SATO; TERANISHI, 1980). Portanto, a difícil extração de cobre da calcopirita pode estar ligada a esse comportamento de semicondutor, característico do mineral (CHOI et al., 1993; CRUNDWELL, 1988, 2015).

Os diferentes tipos de calcopirita influenciam na cinética de sua dissolução e de acordo com Zhao et al., o caráter e tipo de semicondutor influencia a taxa de lixiviação (ZHAO et al., 2017). Segundo os autores, quando a calcopirita é do tipo-p, a taxa de dissolução é superior ao mineral do tipo-n. A medida da propriedade semicondutora da calcopirita feita por Crundwell (CRUNDWELL et al., 2015) foi duramente criticada por Nicol (NICOL, 2017b) por ter utilizado frequência de 100 kHz. Assim, segundo Nicol, os efeitos térmicos e fotoelétricos não podem explicar os resultados obtidos, lançando dúvidas consideráveis sobre a validade das medidas de capacitância (NICOL, 2017b), no entanto, em trabalho recente, Crundwell et al. (CRUNDWELL et al., 2021) demonstraram que os efeitos térmicos são desprezíveis e o efeito é fotoelétrico. Esses diversos estudos mostram que há algumas

controvérsias sobre as razões para a lenta dissolução da calcopirita que ainda não estão resolvidas.

A presença de íons ferrosos (Fe^{2+}) e cúpricos (Cu^{2+}) em solução pode ser capaz de acelerar o processo de dissolução da calcopirita desde que o sistema eletroquímico permaneça em uma região ótima de potencial. De acordo com Hiroyoshi et al. (2000) a dissolução da calcopirita ocorre efetivamente em duas etapas, primeiro sendo a redução da calcopirita a outro sulfeto de cobre, a calcocita (Cu_2S), e a segunda etapa é a oxidação da calcocita a íons cúpricos em solução (HIROYOSHI et al., 2000). Para que esse processo termodinâmico ocorra é necessária a presença de Fe(II) e Cu(II) em solução em determinadas proporções, de modo a manter o potencial redox da solução entre +0,20 e +0,40 V/Ag|AgCl|KCl_{3mol/L} (E_{ref}) para se obter uma dissolução efetiva da calcopirita. Esse potencial redox tem relação, mas não é o potencial do eletrodo de calcopirita quando medido numa célula eletroquímica.

Os diferentes ensaios eletroquímicos constituem uma importante ferramenta para avaliar ou simular situações comuns aos ensaios de lixiviação envolvendo a calcopirita para extração, principalmente, de cobre. Portanto, essas técnicas podem fornecer parâmetros fundamentais para a compreensão do processo eletroquímico envolvido em ensaios de (bio)lixiviação da calcopirita. Geralmente, os ensaios eletroquímicos são rápidos em comparação aos ensaios em frascos de (bio)lixiviação, fornecendo respostas confiáveis muito semelhantes aos ensaios de (bio)lixiviação.

Dentre eles, os ensaios de voltametria de onda quadrada (VOQ) consistem na aplicação de valores determinados de potenciais com o objetivo de avaliar processos de oxidação e/ou redução que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho (BARD, FAULKNER, 2002). Na voltametria de onda quadrada são aplicados degraus de potencial e após certo tempo retorna-se ao potencial inicial ou a outro valor conforme conveniência. Assim aplica-se um sinal de potencial na forma de um trem de ondas e avalia-se a resposta em corrente *versus* tempo para cada potencial ao longo do experimento.

Dentre as técnicas eletroquímicas que modificam a superfície, existe também a voltametria cíclica (VC), na qual se mede uma variação da corrente na interfase eletrodo/solução em função de uma rampa de potencial aplicada ao eletrodo de trabalho, geralmente, com velocidade de varredura de potencial, $v > 1 \text{ mV s}^{-1}$ (BARD, FAULKNER, 2002; BRETT, BRETT, 1996). O sentido da varredura do potencial é

invertido ao alcançar um valor de potencial de modo que a curva inversa contribua para o entendimento do sistema em estudo. Nessa técnica, dependendo da velocidade de varredura do potencial, são detectados os processos que ocorrem em maior velocidade sobre a superfície do eletrodo de trabalho, como a formação de intermediários instáveis, de processos que ocorrem entre o material e a solução durante o tempo do experimento etc. Assim, os produtos da oxidação/redução da calcopirita ou outros de íons em solução podem ser estudados, pois técnicas estacionárias ou quase-estacionárias não são capazes de detectá-los.

As técnicas descritas acima causam modificações bruscas na superfície do material, ou seja, em cada experimento eletroquímico há a necessidade de preparar uma nova superfície. Além disso, essas técnicas não podem ser utilizadas quando se pretende avaliar pequenas perturbações inerentes ao sistema ou quando microrganismos estão presentes. Para essas finalidades existem as técnicas eletroquímicas que perturbam o sistema ao redor do equilíbrio ou de um estado estacionário, como a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e que não perturbam eletricamente o sistema como o Ruído Eletroquímico (ENA) (MANSFELD et al., 1997; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

A medida de EIS é comumente usada para investigar quase todos os fenômenos que ocorrem em uma interfase eletrodo/solução. O intervalo de frequência de aquisição das medidas de EIS é bastante amplo, o que permite avaliar os mais diversos processos que podem ocorrer na superfície do mineral e na solução. A partir dos dados de EIS pode-se propor etapas para os processos que ocorrem na calcopirita, tais como acúmulo de cargas, transferência de carga, transferência de massa, adsorção/dessorção, difusão etc. Em princípio é possível separar cada um desses processos e investigar os mecanismos das reações e principalmente separar os processos puramente resistivos dos capacitivos, o que é difícil fazer em outras técnicas eletroquímicas. Os estudos com ENA mostram ser uma ferramenta importante em estudo de corrosão ou para minerais como forma de não alterar por ação externa o sistema eletroquímico, analisando apenas as flutuações eletroquímicas entre os eletrodos a serem avaliados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

2.1 PROPRIEDADES DA CALCOPIRITA

A energia reticular da calcopirita é próxima a $17.000 \text{ kJ mol}^{-1}$, e a entalpia padrão de formação ΔH_f° e os valores de energia livre padrão de formação de Gibbs ΔG_f° são $-193,6$ e $-190,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Esses valores de ΔH_f° e ΔG_f° estão na faixa comum para minerais de sulfeto e não explicam a recalcitrância e a cinética desfavorável de dissolução da calcopirita (LI et al., 2013).

A dissolução lenta da calcopirita já foi muito abordada ao longo dos anos (DUTRIZAC, 1978, 1991; NICOL, 2017b, 2017c; NICOL; MIKI; ZHANG, 2017; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010; VIRAMONTES-GAMBOA; RIVERA-VASQUEZ; DIXON, 2007; VIRAMONTES-GAMBOA; RIVERA-VÁSQUEZ; DIXON, 2006). A cinética lenta de dissolução tem sido atribuída principalmente à formação de camadas passivas, a depleção de metal na superfície da calcopirita (MIKHLIN et al., 2017a) e às propriedades da calcopirita como material semicondutor (CRUNDWELL, 1987, 2015; LIU; LI, 2011; WEISENER; SMART; GERSON, 2003; YU; HANSEN; WADSWORTH, 1973).

Medições de potencial têm sido usadas para analisar a passivação da calcopirita. O aumento da corrente com potenciais positivos é considerado um sinal de fenômeno transpassivo. A transpassivação é um fenômeno no qual uma superfície passivada (metal, ligas metálicas ou mineral) começa a se dissolver rapidamente quando o potencial do eletrodo se torna muito positivo e ultrapassa o potencial de ruptura do filme passivo. Segundo Nicol (2017b), a formação de uma região transpassiva e a oxidação da calcopirita em soluções de sulfato ocorrem em potenciais mais baixos do que em soluções de cloreto. Nicol (2017a) relatou que os valores de capacitância variam com o potencial aplicado, diminuindo entre $0,20$ e $0,75 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ (E_{ref} significa $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}_{3\text{mol/L}}$ e se outro eletrodo de referência foi usado o potencial foi convertido para $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}_{3\text{mol/L}}$, $+210 \text{ mV vs. ERH}$) em $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de

solução de ácido sulfúrico e aumentando acentuadamente com $E > 0,80 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, manifestando assim uma tendência semelhante à corrente medida. Esses resultados suportam os achados de que produtos intermediários de fase sólida são formados na calcopirita entre 0,20 e 0,75 V/E_{ref} , causando a formação de uma camada passiva, que dificulta a dissolução adicional. Se isso estiver ocorrendo significa que a superfície está se passivando sempre com corrente muito baixa desde a condição de circuito aberto, ou seja, que de início a superfície já estaria impedida de se oxidar por produtos presentes na superfície.

Tanto o Fe^{3+} quanto o Cu^{2+} atuam como oxidantes na lixiviação de calcopirita em soluções contendo cloreto (NICOL; ZHANG, 2017). Medidas potencioestáticas (cronoamperometria) mostraram que a região de potencial entre 0,65 e 0,80 V/E_{ref} é importante no processo de lixiviação eletroquímica. Os autores também relataram dissolução lenta da calcopirita mesmo após 24 h. Diferentes concentrações de cloreto não influenciaram a lixiviação da calcopirita, enquanto o pH e os potenciais específicos (0,65 a 0,80 V/E_{ref}) em soluções contendo cloreto tiveram maiores efeitos (NICOL; ZHANG, 2017).

A oxidação da calcopirita em soluções alcalinas envolve a ativação do mineral em baixos potenciais, seguida de passivação e transpassivação em altos potenciais e diminuição da oxidação em $t > 18 \text{ h}$ de contato (NICOL, 2019). Em soluções mistas de cloreto e sulfato contendo Fe^{3+} e Cu^{2+} , o potencial da solução de 0,2 V/E_{ref} variou, e medições potencioestáticas confirmaram que uma região específica de potencial misto suporta a dissolução oxidativa de cobre e ferro da calcopirita (NICOL, 2021).

Zhao et al. (2020) revisaram o mecanismo de dissolução e passivação da calcopirita no processo de biolixiviação, apontando que vários produtos secundários são formados que podem causar a passivação da calcopirita durante o processo de lixiviação. Os três principais produtos apassivadores formados durante o contato da calcopirita na solução de lixiviação são Sn^{2-} (polissulfetos), S^0 (enxofre elementar) e jarosita. O filme de polissulfetos formado sobre a calcopirita pode ter uma espessura de até 1 μm e sua formação se deve às custas da dissolução do Fe^{2+} , levando a polissulfetos de cobre (CuSn) deficientes em Fe, que são instáveis, e prontamente convertidos em outros sulfetos de Cu (ZHAO et al., 2020).

Alguns estudos sugerem que os polissulfetos não são os principais agentes apassivadores da calcopirita porque são oxidados cada vez mais para formar enxofre

elementar em $E_{\text{redox}} > 0,7 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ (KLAUBER, 2008; PARKER et al., 2003; ZHAO et al., 2020). A formação de S^0 é considerada o principal agente passivante em soluções ricas em sulfato e soluções de biolixiviação (DUTRIZAC, 1989; KHOSHKHOO et al., 2014; NAVA et al., 2008). Outros estudos indicam que a camada de S^0 na calcopirita é porosa e não impede a dissolução do mineral (KLAUBER, 2008; KLAUBER et al., 2001b; SASAKI; TAKATSUGI; TUOVINEN, 2012). Assim, a formação de uma camada de S^0 e seu efeito apassivador na lixiviação ácida da calcopirita é um assunto controverso, pois efeitos opostos foram relatados.

Vários estudos sugerem que os precipitados do tipo jarositas são a principal fase secundária que passiva a lixiviação da calcopirita, ou seja, a precipitação de sulfatos de Fe(III) pouco solúveis juntamente com o enriquecimento de fases com ligações Cu-S (SANDSTRÖM; SHCHUKAREV; PAUL, 2005; ZHAO et al., 2020).

Com base em ensaios de biolixiviação, Rissoni et al. (2022) foram capazes de explicar o alto rendimento de recuperação de cobre de uma amostra de concentrado de calcopirita sob condições abióticas a 1 atm e a 65 °C. As variáveis experimentais foram a concentração inicial de íons Fe^{2+} e a densidade da polpa. Extrações de cobre relativamente altas foram obtidas na razão inicial $[\text{Fe}^{2+}]/\text{densidade de polpa}$ de cerca de 80, com uma faixa ótima de potencial de solução mantida durante quase todo o tempo de 28 dias. Uma superfície de resposta com confiança estatística de 0,997 foi obtida usando um planejamento fatorial composto central, permitindo alcançar a condição ideal com rendimento $> 90\%$ na dissolução de calcopirita. Os autores mostraram que a elevada porcentagem de extração do cobre próximo a razão $[\text{Fe}^{2+}]/\text{densidade de polpa}$ de 80 foi fortemente influenciada pelo E_{redox} ótimo obtido nessas condições experimentais, se constituindo, portanto, no fator primordial para a elevada extração dos metais desse mineral.

A importância das fases secundárias que impedem a dissolução da calcopirita está em debate. A lenta dissolução da calcopirita pode estar ligada a outros fatores, como a estrutura da calcopirita e seu comportamento semicondutor. O'Connor e Eksteen (2020) apresentaram fortes críticas sobre o uso do termo "passivação". A "passivação" não é universalmente aceita, provavelmente devido à sua semelhança superficial, se houver, com o conhecido comportamento de passivação de metais e ligas metálicas, e a falta de uma camada superficial claramente identificável. Vários relatos utilizam o termo para explicar a lenta dissolução da calcopirita sem a

necessária base científica e analítica. Os produtos formados na superfície do mineral são variações de fases deficientes em metal, como polissulfetos ou sulfetos deficientes em Fe, mas todos com a mesma estrutura e comportamento (O'CONNOR; EKSTEEN, 2020).

A passivação é normalmente definida para metais e ligas, conforme discutido e explicado na literatura (FONTANA, 1987; SEDRIKS, 1996; UHLIG, 1978). O termo e seus derivados em estudos minerais foram adotados da pesquisa de corrosão e não foram originalmente definidos para minerais. Uma superfície passiva apresenta um potencial apreciável e mais nobre do que uma superfície não passiva e possui uma baixa densidade de corrente devido à proximidade de potenciais anódicos e catódicos para materiais heterogêneos, bem como uma significativa região de potencial com corrente muito pequena até a quebra do filme passivo. Segundo O'Connor e Eksteen (2020) existem diferenças no comportamento passivo entre metais/ligas e calcopirita que apresentam características de passivação. O comportamento mineral é diferente da passivação de metais e as regiões ativa-passiva-transpassiva geralmente não são óbvias (O'CONNOR; EKSTEEN, 2020). Passivação e densidade de corrente crítica para metais tendem a diminuir em valores de pH baixos, mas isso não é observado para calcopirita. A passivação da calcopirita também pode estar relacionada às suas propriedades eletroquímicas.

Mikhlin et al. (2004) determinaram a capacidade de sulfetos não estequiométricos e intermediários de calcopirita, bornita (Cu_5FeS_4) e calcocita (Cu_2S) em passivar suas superfícies. Covelita (CuS) não foi formada na oxidação da calcopirita, enquanto a formação de sulfetos não estequiométricos ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$, Cu_xS) foi confirmada (MIKHLIN et al., 2004). A oxidação da calcopirita produziu a liberação de cobre e ferro na fase aquosa e a formação de ligações S-S na superfície. As razões enxofre/metal e cobre/ferro na fase aquosa foram dependentes do potencial aplicado. As camadas não estequiométricas na superfície da calcopirita não foram a causa da passivação. Mikhlin et al. (2004) concluíram que a baixa dissolução da calcopirita foi devido à difusão extremamente lenta de cobre e ferro do sólido para a superfície da calcopirita (ou seja, depleção do metal). Assim, a lenta dissolução da calcopirita seria associada ao comportamento do semiconductor ou à formação de camada passiva na superfície da calcopirita.

Nasluzov et al. (2019) demonstraram em simulação DFT + U (U = parâmetro de correção do tipo Hubbard) e estudos XPS de calcopirita que a estrutura cristalina compreende centros com tri- ou pentassulfeto ou ânions complexos tri- e dissulfeto, com uma energia de formação negativa 1,2-1,5 eV para cada átomo de Fe extraído da estrutura. Os dados do XPS sugeriram a depleção inicial de ferro, mas não de cobre, na superfície da calcopirita e a presença de sulfetos e ânions polissulfetos (S_n^{2-} com $n > 5$); durante a oxidação da calcopirita, o Cu é esgotado à medida que as cadeias S-S são formadas. A estabilidade dos centros de polissulfetos foi considerada responsável pelo retardo na oxidação e lixiviação da calcopirita (NASLUZOV et al., 2019).

Ao contrário das conclusões sugeridas por Mikhlin et al. (2004), Zhao et al. (2015a, 2020) relataram bornita e covelita como os principais intermediários associados à dissolução da calcopirita. A formação de bornita representou uma etapa redutiva, que se acreditava ser uma reação limitante na dissolução geral da calcopirita. A formação de covelita a partir da bornita foi uma etapa de oxidação e não uma causa para limitação da taxa de dissolução (ZHAO et al., 2020).

O'Connor e Eksteen (2020) argumentaram que muitos estudos afirmam que a lixiviação da calcopirita em soluções ácidas leva à passivação. No entanto, outros estudos não mostraram efeito apassivador em soluções alcalinas com um agente complexante, embora supostamente as mesmas espécies apassivadoras sejam formadas na superfície do mineral (O'CONNOR; EKSTEEN, 2020). Se óxidos de cobre ou ferro são naturalmente formados na superfície da calcopirita, eles são dissolvidos quando imersos em solução ácida e a eventual proteção da superfície é destruída. Aceita-se que a ligação Fe-S é mais fácil de quebrar do que a ligação Cu-S e a decomposição direta da superfície do sulfeto têm uma taxa muito lenta. As análises de superfície indicam que são formadas cadeias de polissulfetos de diferentes tamanhos, enxofre elementar e sulfetos de Cu intermediários. O caráter semicondutor tipo n da calcopirita como determinante de sua lenta dissolução também foi criticado por Nicol (2017a), atribuindo os efeitos observados ao funcionamento inadequado de equipamentos de laboratório ou artefatos experimentais nos experimentos de Crundwell (CRUNDWELL et al., 2015). Mikhlin et al. (2017) e Nasluzov et al. (2019) argumentaram que o caráter semicondutor desaparece após a modificação das primeiras camadas da superfície mineral.

Como já abordado a característica do comportamento semicondutor da calcopirita anteriormente, em trabalhos recentes Crundwell et al. (2021) propõem a utilização de radiação fotovoltaica como alternativa para dissolução mineral. Segundo os autores, a resposta observada nos ensaios de fotocorrente são devidas às propriedades semicondutoras da calcopirita, ocorrendo uma diminuição significativa do E_{redox} , indicando uma extração mais efetiva do cobre na presença de luz. Além disso, foi observado que a fotocorrente é dependente do potencial aplicado sobre o eletrodo, com maior eficiência entre 0,43 e 0,75 V/ E_{ref} (CRUNDWELL et al., 2021). Em outro trabalho teórico para compreender a interação da luz com a estrutura eletrônica da calcopirita e como esses fatores afetam sua taxa de dissolução foi mostrado que a estrutura eletrônica dá origem à cor dos minerais, a partir de suas propriedades semicondutoras. Para a calcopirita a sua preferência de absorção é na região do azul, com aumento da dissolução com luz azul e branca do que com luz vermelha. Para esse mineral o comportamento semicondutor mostrou que a banda de valência superior da calcopirita é de caráter não-ligante, indicando que não há um quebra de ligação para a remoção de um elétron de sua estrutura eletrônica (CRUNDWELL, 2021).

2.2 ABORDAGENS ELETROQUÍMICAS PARA DISSOLUÇÃO DE CALCOPIRITA

A interação entre microrganismos e o substrato calcopirita no processo de biolixiviação é objeto de contínuas discussões e interpretações. Técnicas eletroquímicas têm sido aplicadas como mais um esforço para obter informações de mecanismos e termodinâmicas sobre interações bactéria-mineral no que se refere à biolixiviação de calcopirita.

A formação de biofilme altera a superfície da calcopirita e ao longo do tempo contribui para um efeito de bloqueio da superfície. Os biofilmes são tipicamente compostos de células microbianas e suas substâncias poliméricas extracelulares (EPS), que podem sequestrar metais, capturar partículas de tamanho nano e possivelmente também nuclear a precipitação de Fe(III). Biofilmes são invariavelmente formados em superfícies minerais em processos de biolixiviação, causando alterações nas propriedades eletroquímicas do sistema (BOBADILLA-FAZZINI; POBLETE-CASTRO, 2021; GARCÍA-MEZA et al., 2013; LARA et al., 2013).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) provou ser uma ferramenta útil para detalhar esses efeitos. Há pouca literatura envolvendo estudos de

EIS com calcopirita. Como informado anteriormente, a EIS permite a separação direta de processos capacitivos, resistivos e de difusão que ocorrem na interface eletrodo/solução, o que não é facilmente realizado por outras técnicas eletroquímicas. O conhecimento do comportamento eletroquímico é indispensável para a interpretação de outros dados, devido ao complexo processo de dissolução da calcopirita, que depende de uma série de variáveis, que são abordagem semicondutora mineral, temperatura, ensaios contendo microrganismos acidofílicos, além da origem do mineral, preparo da amostra, eletrólitos utilizados e condições experimentais.

Hiroyoshi et al. (2004) utilizaram EIS para estudar o efeito de íons cúpricos e ferrosos na formação da “camada passiva” na superfície da calcopirita em ácido sulfúrico, cujos resultados indicaram o crescimento de uma camada de alta resistência na superfície da calcopirita na ausência da adição dos íons metálicos em solução. A presença de ambos os íons resultou na formação de intermediário na superfície do mineral que inibiu o crescimento da “camada passiva” durante a dissolução da calcopirita (HIROYOSHI et al., 2004). Ghahremaninezhad et al. fizeram ensaios com EIS para estudar a cinética de lixiviação de calcopirita na presença do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em H_2SO_4 . Os autores observaram um controle por difusão para a dissolução da calcopirita e também mostraram que a etapa lenta de dissolução de calcopirita está relacionada com a lenta difusão de íons Fe através de uma camada passiva (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2012).

Almeida et al. (2016) usaram experimentos de EIS para estudar a lixiviação de calcopirita em diferentes ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 e HCl) em baixas frequências e explicaram seus resultados por um processo de difusão através de uma camada passiva formada na superfície do mineral. Os autores também alegaram uma passivação da superfície ao utilizar curvas de polarização potenciodinâmicas, porém as curvas foram obtidas em altas taxas de varredura, 50 mV s^{-1} , o que dificulta a análise dos parâmetros de um filme passivo (ALMEIDA et al., 2016). Outro trabalho, relata o uso de tioureia (TU) e dissulfeto de formamidina (FDS) para estudar a dissolução eletroquímica de calcopirita por EIS; ambos os aditivos apresentaram efeito positivo, sendo o FDS mais efetivo devido ao seu poder oxidante (OLVERA et al., 2018).

É importante notar que alguns trabalhos têm investigado a influência que o potencial da solução tem na dissolução da calcopirita, porém os mecanismos ainda estão em discussão. Hiroyoshi et al. (2004) usaram EIS para investigar o efeito de íons cúpricos e ferrosos em ácido sulfúrico na formação de uma "camada passiva" na superfície da calcopirita em baixos potenciais $E < 0,5 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. Os autores concluíram que uma camada passiva de alta resistência, cuja natureza não foi explicada, cresceu na superfície na ausência desses íons, deslocando a região transpassiva para maiores potenciais. No entanto, a presença de pelo menos um deles na solução forma outra camada que inibe o crescimento do filme passivo (HIROYOSHI et al., 2000, 2002, 2004). No entanto, se na ausência de íons ferrosos e/ou cúpricos a superfície for passivada em baixos potenciais ($E < 0,5 \text{ V}/E_{\text{ref}}$) como mencionado acima, então deve-se fornecer informações sobre como essa camada foi formada. Se a presença de íons cúpricos e ferrosos impede a formação ou degrada a camada passiva existente, o conhecimento dos mecanismos envolvidos é de fundamental importância. Uma possível explicação foi dada por Hiroyoshi et al. (2000) quando consideraram a existência de uma faixa ótima de E_{redox} da solução para a dissolução da calcopirita, que foi obtida adicionando íons ferrosos e cúpricos à solução.

O uso de eletrodos de pasta de carbono (EPC) com minerais em vez de eletrodos de minerais maciços melhorou a reprodutibilidade em testes eletroquímicos. Eletrodos de minerais maciços estão sujeitos à variabilidade de sinal devido ao polimento e fratura e à falta de homogeneidade do próprio material (HORTA et al., 2009d). O uso de EPC mostrou uma correlação linear entre a massa de calcopirita e a carga obtida em ensaios de voltametria cíclica quando a proporção de mineral nos eletrodos de EPC estava entre 20 e 80% em massa. Ao converter a resistência de ruído em admitância, os resultados dos estudos de EPC sugeriram que a passivação da calcopirita estava associada à lenta dissolução da calcopirita (HORTA et al., 2009d, 2009a).

Com eletrodo de EPC em ensaios nos modos estático e hidrodinâmico, Delfino (2015) mostrou que íons Fe^{2+} em solução influenciam no comportamento da calcopirita. Para o modo estático ocorreu a diminuição dos arcos capacitivos de Nyquist com adição de maiores concentrações de Fe^{2+} em comparação ao teste na ausência desse íon. Este comportamento foi relacionado à presença de íons férricos em maior quantidade que tanto dissolvem calcopirita como podem fazer parte da

reação catódica, e de camadas de óxidos-hidróxidos na superfície do mineral. Nos ensaios hidrodinâmicos, a diminuição dos arcos capacitivos foi mais acentuada e foi relacionada a um transporte de massa mais eficiente (DELFINO, 2015). O efeito da adição de íons ferrosos e da condição hidrodinâmica mostraram que a maior concentração de íons ferrosos tende a diminuir a impedância do sistema comparando-se os mesmos tempos de ensaio, porém a impedância aumenta ligeiramente com o tempo, o que também foi observado com o eletrodo a uma rotação de 1500 rpm (ARENA et al., 2016). Esses resultados foram interpretados como consequência da modificação da superfície do eletrodo, que ao perder ferro e cobre se torna um pouco mais resistente e aumenta a impedância.

A análise de ruído eletroquímico (ENA) também tem sido utilizada para caracterizar interações bactérias-minerais (BEVILAQUA et al., 2006, 2007; BEVILAQUA; GARCIA; TUOVINEN, 2010). A adição de íons cloreto e prata ao sistema de biolixiviação nas medidas de ENA mostrou influenciar o comportamento eletroquímico da calcopirita. O cloreto causou um aumento no potencial eletroquímico e na resposta de corrente do sistema, favorecendo assim a dissolução da calcopirita. Os íons de prata causaram variações consideráveis nos valores de resistência ao ruído (R_n), indicando instabilidade do sinal e maior susceptibilidade à lixiviação da calcopirita (HORTA et al. 2009a).

Na presença de *A. ferrooxidans* e cloreto adicional na célula eletroquímica, as bactérias aderiram ao eletrodo, resultando em um estado ativado com a influência dos dois componentes (bactéria + íons Cl^-). Isso aumentou a admitância com uma maior dispersão dos pontos, mostrando um sinergismo entre as bactérias e os íons cloreto em solução. Outros resultados com EPC preparado com resíduos sólidos de experimentos de biolixiviação mostraram que a adição de cloreto inibiu a formação de fase sólida secundária na calcopirita. Assim, a dissolução da calcopirita foi menos dificultada, indicando um comportamento menos resistivo e uma maior dissolução mineral, confirmando o sinergismo entre bactérias e cloreto na biolixiviação da calcopirita (BEVILAQUA et al., 2013).

Ghahremaninezhad et al. (2010, 2013) estudaram o comportamento da calcopirita em solução de ácido sulfúrico na ausência da adição intencional de Fe^{2+} ou Cu^{2+} e estenderam este estudo usando análise por XPS. Com base em medidas potenciodinâmicas e EIS, eles propuseram a formação de uma camada passiva

devido à formação de sulfetos deficientes em metais ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$, $y \gg x$) em baixos potenciais, e uma segunda camada rica em sulfeto de cobre ($\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2$), que se formou em maiores potenciais à medida que a primeira camada estava sendo dissolvida. As duas camadas apresentaram características passivas, mas começaram a se dissolver na faixa de 0,74-0,86 V/ E_{ref} levando à dissolução da calcopirita (GHAHREMANINEZHAD; ASSELIN; DIXON, 2010). Os autores também estudaram a cinética dos íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em calcopirita passivada anodicamente em ácido sulfúrico. Eles observaram um aumento na dissolução da calcopirita passivada pelo íon férrico, que foi reduzido a íon ferroso e, assim, diminuiu o E_{redox} (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2012).

Os processos que ocorrem na interface calcopirita/solução podem ser definidos em relação às características eletroquímicas da superfície mineral e composição da solução em potenciais eletroquímicos específicos. As superfícies do mineral influenciam fortemente as taxas de dissolução da calcopirita e a formação de intermediários e produtos (LARA et al. 2013; ZHAO et al. 2015b). A formação de Fe(III)-fosfato foi observada na superfície da calcopirita devido à presença de íons fosfato no eletrólito (LARA et al. 2015). Yang et al. (2014) detectaram fósforo na superfície de resíduos de biolixiviação de calcopirita por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), provavelmente como fosfato de Fe(III) precipita em 0,60-0,65 V/ E_{ref} . O fosfato é usado invariavelmente em soluções de biolixiviação, pois é um nutriente importante para os microrganismos.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E PRODUTOS FORMADOS

Independentemente da condição experimental e reconhecendo que a superfície pode mudar ao retirar o eletrodo ou material da solução, é essencial conhecer a natureza das espécies químicas formadas na superfície da calcopirita para entender como ocorrem os processos de dissolução mineral e esclarecer os processos/espécies responsáveis por retardar a cinética da dissolução. Para tanto, as principais técnicas utilizadas para o estudo da calcopirita são a microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia de raios X (MEV/EDS), difração de raios X (DRX), espectroscopia de elétrons Auger (AES) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Estudos anteriores indicaram que a calcopirita se dissolve através de um mecanismo não estequiométrico, sulfetos com deficiência de metal na superfície do mineral (NAVA et al., 2008). Harmer et al. (2006)

estudaram os processos químicos envolvidos na dissolução da calcopirita por XPS e propuseram que a primeira etapa envolve a liberação de íons Cu e Fe e oxidação de monossulfeto (S^{2-}) a polissulfeto (S_n^{2-}). A etapa subsequente, sem liberar íons metálicos, resulta na reforma da superfície em monossulfeto, que, então, se reestrutura por oxidação para formar enxofre elementar (HARMER et al., 2006). Para Yang et al. (2014 e 2015), os íons metálicos dissolvem-se preferencialmente com a formação de uma camada rica em S consistindo em sua maioria de espécies S_n^{2-} e S^0 , e o processo para a oxidação ao S^0 sendo a etapa lenta e controladora da taxa de oxidação da superfície mineral (YANG; HARMER; CHEN, 2014, 2015).

Os sulfetos deficientes em metal e a camada S_n^{2-}/S^0 formada na superfície da calcopirita podem ser a causa da passivação anódica da calcopirita. Os resultados do XPS indicam que as espécies S_2^{2-} e CuS são provavelmente formadas em +0,6 V/ E_{ref} e começam a se dissolver em +0,65 V/ E_{ref} (YANG; HARMER; CHEN, 2014, 2015). Zhao et al. (2015), usando análise XPS, encontraram covelita como a principal espécie intermediária durante a dissolução do mineral junto com polissulfetos. A dissolução eletroquímica da calcopirita na presença de microrganismos mesófilos e as análises de superfície por XPS correspondentes suportam a formação de frações de dissulfeto (S_2^{2-}), monossulfeto (S^{2-}), polissulfeto (S_n^{2-}) e enxofre elementar (S^0) em diferentes proporções (ZHAO et al., 2015e, 2015b).

Das informações obtidas até o momento fica claro que para melhorar o conhecimento sobre os processos na interfase calcopirita/solução é importante correlacionar as características eletroquímicas com as composições da superfície e da solução em diferentes potenciais eletroquímicos, uma vez que este último parâmetro influencia fortemente a taxa de dissolução da calcopirita e a formação de produtos/intermediários (LARA et al., 2015; ZHAO et al., 2015b).

3 OBJETIVOS

Objetivo geral

Estudar os processos de oxidação e redução de eletrodos maciços e preparados a partir de pó de concentrado de calcopirita por diferentes técnicas eletroquímicas convencionais em meios abióticos, seguidas de análise morfológica, microestrutural e de composição das superfícies modificadas, e quantificar os íons produzidos durante os processos de eletrodo e transferidos à solução salina ácida.

Objetivos específicos

- 1) Estudar por voltametria cíclica (CV), onda quadrada (VOQ), cronoamperometria (CA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), Ruído eletroquímico (ENA), do concentrado de calcopirita em pó e maciço, em solução salina ácida, para compreender os processos eletroquímicos envolvidos na dissolução da calcopirita e avaliar a adição de íons cúpricos e ferrosos ao eletrólito.
- 2) Análise morfológica do concentrado de calcopirita antes e após os estudos eletroquímicos de modificação da superfície, usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Determinar a composição elementar usando espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS).
- 3) Quantificar a concentração de íons ferro e cobre no eletrólito por espectrometria de absorção atômica (AAS) após os diferentes testes eletroquímicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico foi descrito com detalhes como foram realizados todos os testes eletroquímicos, químicos, de caracterização da superfície e análise do eletrólito após as medidas eletroquímicas.

4.1 MATERIAL DE PARTIDA

Nos estudos eletroquímicos, os materiais de partida foram amostras sólidas de calcopirita e concentrado calcopirítico em pó (granulometria < 400 mesh) cuja composição química tem aproximadamente 31%, 27% e 25% em massa para cobre, ferro e enxofre, respectivamente. Ambos as amostras estudadas foram fornecidas pela Companhia VALE S/A.

Em alguns ensaios foram utilizadas amostras de calcopirita (CuFeS_2) proveniente em uma mina localizada no Norte do Brasil mais precisamente no estado Pará. Na discussão dos resultados será apresentada qual foi a fonte de calcopirita em cada tópico a ser apresentado.

O Apêndice (Fig. A2) mostra uma estimativa da energia de *band gap* da calcopirita obtida por medidas de reflectância difusa.

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E SOLUÇÕES

As amostras de calcopirita maciça de maior tamanho foram cortadas com disco de diamante e polidas com lixas de diferentes granulometrias (até a granulometria de 4000). Os eletrodos foram lixados até obter uma superfície espelhada. Após cada polimento, a limpeza da superfície foi realizada em banho de ultrassom em álcool isopropílico, lavada em água desionizada e, em seguida, seca em jato de ar quente. Para a calcopirita maciça, a área geométrica do eletrodo usada foi de 1 cm^2 .

Já as amostras de calcopirita em pó foram guardadas sob atmosfera de argônio até o momento da confecção de eletrodos de pasta de carbono (EPC) modificados com o sulfeto mineral. A proporção utilizada na pasta foi 50% de calcopirita e 50% de grafite, uma gota de aglutinante e 0,6 mL de clorofórmio, posteriormente a mistura de carbono e calcopirita foi colocada em um eletrodo de cavidade para realizar as medidas eletroquímicas (HORTA et al. 2009). A massa do eletrodo de trabalho é ao redor de 0,13 g, e a área geométrica desses eletrodos $0,09 \text{ cm}^2$ ($d = 0,34 \text{ cm}$).

Como eletrólito foi usada a solução salina, i.e., solução A do meio T&K que contém alguns sais, que são sulfatos de Mg e NH_4^+ e fosfatos de K, de modo que a força iônica da solução é $0,08 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 1,8$ (H_2SO_4 diluído). Este eletrólito é usado como meio de cultivo de biolixiviação para crescimento de alguns tipos de bactérias como *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *A. thiooxidans*. Em alguns experimentos foram adicionados íons ferrosos (200 mmol L^{-1}) e cúpricos (100 ou 20 mmol L^{-1}) ou a mistura de ambos nas proporções indicadas em cada ensaio realizado. A tabela 1 contém a composição da solução A.

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

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

Fonte: Autor

4.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Nos ensaios eletroquímicos foi usada uma célula composta de três eletrodos: $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}_{3\text{mol/L}}$, rede de platina e a pasta de carbono ou calcopirita maciça, respectivamente, eletrodo de referência, auxiliar e de trabalho. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados a $+25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, em solução não agitada e em atmosfera de ar, a não ser que seja especificada outra condição. Nas medidas eletroquímicas foram utilizados diferentes potenciostatos Gamry/Fas2, Gamry/Reference600, BioLogic/SP-300 e BioLogic/VSP, nos modos potenciostático, galvonostático e ZRA (*Zero Resistance Ammeter* – Resistência nula), conforme a técnica eletroquímica utilizada.

O eletrodo de referência, $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}_{3\text{mol/L}}$ era conectado à solução eletrolítica através de um capilar de Luggin. Todos os potenciais adicionais citados neste estudo são em relação ao $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}_{3\text{mol/L}}$ ($+0,210 \text{ V}$ vs. *Standard Hydrogen Electrode* - SHE a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) representado por E_{ref} .

4.3.1 Voltametria Cíclica (VC)

As medidas de voltametria cíclica (VC) foram obtidas em diferentes intervalos de potencial entre -1,5 e +1,5 V/E_{ref}, com velocidades de varredura de potencial de 20 e 0,01 mV s⁻¹, com objetivo de identificar os processos de oxidação/redução que ocorrem na superfície do mineral em diversas condições experimentais. Os potenciais foram limitados em algumas regiões do intervalo acima citado, especialmente na região intermediária entre $\pm 1,0$ V/E_{ref}. Essas regiões intermediárias de potencial permitiram observar quais picos de corrente relacionavam-se entre si e quais os mais significativos da calcopirita, e assim determinar os valores dos potenciais de pares redox.

4.3.2 Cronoamperometria (CA)

As medidas de cronoamperometria (*Chronoamperometry* – CA), que também pode ser descrita como uma eletrólise em potencial controlado, foram realizadas com degraus de potencial partindo de seu valor de repouso para valores de potenciais das várias regiões de oxidação ou redução da calcopirita, determinadas a partir dos ensaios de CV. Esses potenciais foram empregados para determinar o início da oxidação do mineral e estabelecer o comportamento do mineral em diferentes intervalos de potencial. A duração dos ensaios de CA foi aproximadamente 50000 s ou ~14 h. Após a medida de CA, na sequência foi feito ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para analisar o comportamento do eletrodo de trabalho após as modificações causadas pelo degrau de potencial aplicado e mostrar qual região de potencial é mais propícia para a dissolução do mineral.

4.3.3 Potencial em circuito aberto (E_{OCP})

O monitoramento dos valores de E_{OCP} foi feito por diferentes tempos (entre 1800 e 86400 s), dependendo do tipo de experimento. O E_{OCP} foi registrado tanto antes como depois dos ensaios eletroquímicos para elucidar as modificações que podem ocorrer na interface superfície mineral / solução salina.

4.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Foram obtidos espectros de impedância eletroquímica em diferentes tempos até 96 h. Entre as medidas de EIS foi monitorado o E_{OCP} da calcopirita. Os espectros de impedância foram obtidos no intervalo de frequências de 100 kHz a 5 mHz com

amplitude de perturbação do potencial alternado de 10 mV (rms) em relação ao potencial em circuito aberto com o registro de 10 pontos por década de frequência.

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

4.3.5 Voltametria de Onda quadrada (VOQ)

Os ensaios de voltametria de onda quadrada foram feitos sobre eletrodo de calcopirita maciça com área exposta à solução igual a 1 cm². Os potenciais escolhidos para estas medidas partiram do seu valor de repouso ($\sim +0,25$ V/E_{ref}) para valores de potenciais em que ocorrem os processos de oxidação e redução mais significativos para calcopirita. Tais valores foram determinados a partir dos ensaios de cronoamperometria (CA) e voltametria cíclica. A frequência utilizada nestas medidas foi de 100 mHz e os intervalos utilizados estão mostrados na Tabela 2. O tempo total de cada ensaio de VOQ foi de 8 h.

Estes ensaios de voltametria na etapa redutiva tinham por objetivo modificar os produtos formados na superfície, e, portanto, facilitar o crescimento de sulfetos de cobre na redução do mineral, e na oxidativa de liberar íons metálicos, especialmente, cobre para a solução. Após as medidas eletroquímicas foram feitas imagens da superfície do eletrodo por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após todos os ensaios de VOQ, as concentrações de Fe_{total} e Cu no eletrólito foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*).

Tabela 2 – Programa de potencial dos diferentes ensaios de VOQ

Ensaio Eletroquímico	Intervalo de potencial / V/E _{ref.}	
	Potencial 1 (E ₁)	Potencial 2 (E ₂)
OQ +0,40_(-0,10)V	+0,40	-0,10
OQ +0,40_(-0,40)V	+0,40	-0,40
OQ +0,60_(-0,40)V	+0,60	-0,40
OQ +0,60_(-0,60)V	+0,60	-0,60
OQ +0,60_(-0,80)V	+0,60	-0,80
OQ +0,80_(-0,40)V	+0,80	-0,40
OQ +0,80_(-0,80)V	+0,80	-0,80
OQ +0,80_(-1,0)V	+0,80	-1,0

Fonte: Autor

Também foram realizados testes de VOQ com agitação da solução, utilizando-se para isso uma bomba de aquário com injeção de um fluxo constante de ar através de uma mangueira acoplada à célula eletroquímica.

4.3.6 Ruído Eletroquímico (ENA)

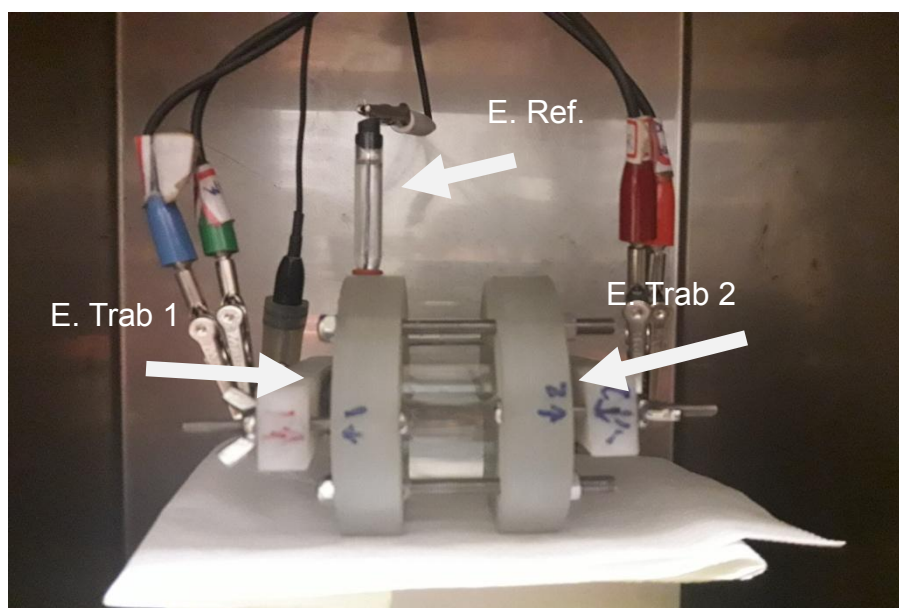
Os dados de ruído eletroquímico (*Electrochemical Noise Analysis* – ENA) foram obtidos em um Potenciostato/Galvanostato Reference 600 usando o software ESA410, da GAMRY. Os dados contidos nas planilhas foram tratados com o software Excel®. As medições de ruído eletroquímico foram realizadas com CPE e eletrodo maciço de calcopirita. Para os ensaios com EPC a área de cada eletrodo exposta à solução foi de 0,282 cm², enquanto para os eletrodos maciços a área exposta foi de 1 cm². O uso dessa área geométrica para o estudo com EPC foi devido ao tamanho da célula eletroquímica utilizada, que necessitava de um eletrodo com área maior para que não ocorresse vazamento de líquido no decorrer dos experimentos.

A célula eletroquímica (Fig. 1) consistia em um cilindro de vidro posicionado horizontalmente, tendo dois eletrodos EPC ou calcopirita maciça semelhantes, fixados nos lados opostos do cilindro e um eletrodo de referência posicionado próximo a um dos eletrodos de trabalho, a distância entre os eletrodos de trabalho foi de aproximadamente 10 cm. Uma vez que a célula eletroquímica foi conectada ao potenciostato, todos os filtros de corrente e potencial foram ativados para escala automática. A célula eletroquímica foi ligada e esperava-se que os ruídos de potencial

e corrente se estabilizassem antes de começar a registrar os 2048 pontos na frequência de 1 Hz. Cada aquisição de dados tinha duração de 34 min e 8 s (1 Hz).

Na aquisição dos dados ocorreu o monitoramento simultâneo das flutuações de corrente e potencial de ambos os eletrodos de trabalho utilizados e em referência ao eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}|_{3\text{ mol L}^{-1}}$. Esse tipo de medida tem uma variação de corrente geralmente muito pequena, então durante a aquisição dos pontos na medida de ENA o acompanhamento era necessário para evitar perdas de medidas, e, portanto, garantir medidas de qualidade para as análises de ENA.

Figura 1 - Célula eletroquímica para obtenção dos dados ENA.



Fonte: Autor

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A topografia da superfície do mineral foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL-7500F. Essas caracterizações foram feitas após o término dos ensaios eletroquímicos. A composição química na superfície do eletrodo de trabalho foi analisada por EDS da Thermo Scientific NORAN System 7 acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL-7500F. A aceleração de elétrons foi de 10 keV como na caracterização morfológica e os espectros de EDS também foram obtidos após as medidas eletroquímicas.

A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi realizada a uma pressão inferior a 10^{-7} Pa usando um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV). A linha $\text{Mg K}\alpha$ foi usada ($h\nu = 1254,6$ eV) e a energia de passagem do

analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído de fundo inelástico dos espectros de núcleo de alta resolução de Fe 2p 3/2, Cu 2p 3/2, S 2p, P 2p e O 1s foi subtraído usando o método de Shirley. As concentrações atômicas da região próxima à superfície foram determinadas com uma precisão de $\pm 5\%$ da razão das áreas de pico relativas corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield dos elementos correspondentes. A escala de energia de ligação dos espectros foi corrigida usando o componente C1s do grupo éster O-C=O de PMMA (288,8 eV). Os espectros foram ajustados sem colocar restrições usando vários perfis Voigt e o software CasaXPS. A largura na metade do máximo (FWHM) variou entre 1,2 e 2,1 eV e a precisão da posição do pico foi de $\pm 0,1$ eV.

As análises de XPS foram realizadas para seis condições experimentais: superfície de calcopirita não modificada após polimento, sem aplicação de potencial para modificar a superfície do mineral (E_{OCP} por 24 h), e para superfícies eletroquimicamente modificadas após LPSVs até +0,65, +0,68, +0,85 e +1,0 V/ E_{ref} .

4.5 ANÁLISE DO ELETRÓLITO

Após diferentes testes eletroquímicos, o eletrólito foi guardado em geladeira até a análise química em que foram determinadas as concentrações de Cu e Fe_{total} nas amostras líquidas por espectrometria de absorção atômica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta tese foram estudados os vários estágios de oxidação e redução de calcopirita sólida (maciça ou na forma de EPC) em solução salina com diferentes técnicas eletroquímicas e de caracterização química e morfológica, buscando atribuir os diferentes eventos que ocorrem na superfície da calcopirita.

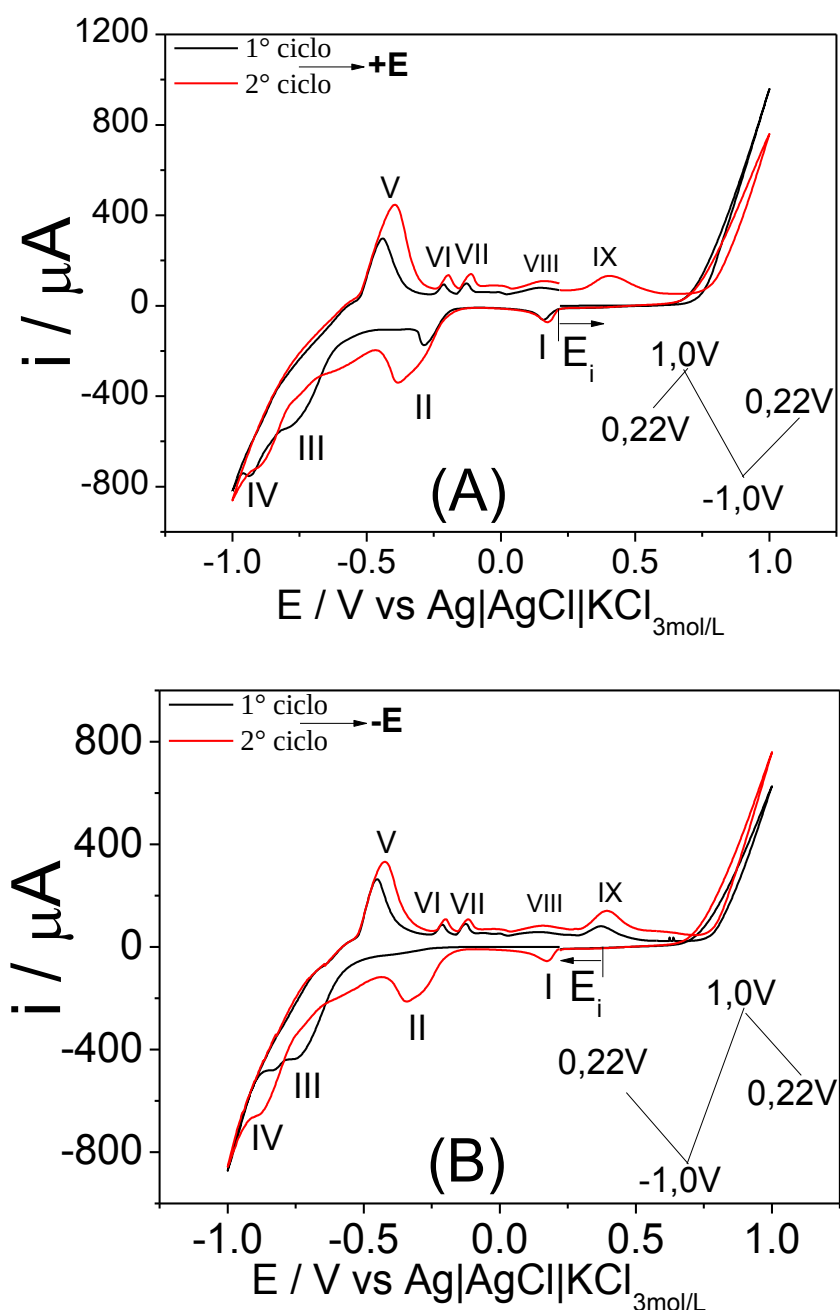
5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os ensaios de voltametria cíclica foram feitos com eletrodo de pasta de carbono (EPC) e calcopirita maciça. Antes de iniciar os testes de VC, o potencial em circuito aberto foi monitorado por 5 minutos, assim, todas as medidas foram feitas a partir E_{OCP} (ao redor de +0,22 V/ $E_{ref.}$) no sentido de potencial positivo ou negativo em relação ao E_{OCP} . Na Fig. 2 estão os voltamogramas cíclicos entre $\pm 1,0$ V/ $E_{ref.}$, iniciando tanto no sentido positivo como no negativo de potencial. No voltamograma cíclico na direção de potenciais positivos (Fig. 2A) observaram-se 9 picos distintos de corrente. Para os processos de oxidação da calcopirita foram observados cinco picos, denominados de V, VI, VII, VIII e IX. Os picos de oxidação localizam-se nos potenciais em V/ $E_{ref.}$: pico V (-0,442), VI (-0,208), VII (-0,130), VIII (0,152) e IX (0,406). Nos picos de corrente anódica, o pico V foi o que apresentou maior intensidade de corrente, e no 2º ciclo de varredura houve um aumento da intensidade desse pico, indicando um aumento do produto formado sobre a superfície da calcopirita. Os 4 picos de corrente catódica ocorreram nos seguintes potenciais em V/ $E_{ref.}$: I (+0,17), II (-0,285), III (-0,742) e o IV (-0,938). Foi observado um deslocamento do potencial para o pico II entre o primeiro e o segundo ciclo, o que pode sugerir um bloqueio parcial da superfície do eletrodo, ou maior dificuldade de reduzir a espécie formada na oxidação, além de não se observar o pico III no segundo ciclo de varredura do potencial.

No VC no sentido negativo de potencial (Fig. 2B) não foram observados os picos I e II no primeiro ciclo, indicando que não se referem à redução direta da calcopirita e sim à redução de possíveis produtos de sua oxidação ou relacionados a outros processos sendo atribuídos, portanto, à redução de intermediários formados na oxidação da calcopirita na varredura no sentido positivo de potenciais ou ainda a espécies em solução. O pico I pode estar relacionado à redução das espécies de Fe^{3+} e o pico II, provavelmente, se deve à redução de produtos da oxidação do mineral no

segundo ciclo, como sulfetos de cobre, principalmente calcocita (Cu_2S) e íons cobre em meio ácido (BEVILAQUA et al., 2009a; ELSHERIEF, 2002).

Figura 2 - VCs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo (A) ou potencial negativo (B) no intervalo de +1,0 até -1,0 V/ E_{ref} , a 20 mV s^{-1} e 25°C .



Fonte: Autor

A corrente catódica aumentou continuamente na direção de potenciais mais negativos. De acordo com Lara et al. (2015), os picos I e II estão relacionados à redução dos compostos polissulfetos (S_n^{2-}) formados durante a oxidação da calcopirita ($E > +0,70 \text{ V}/E_{\text{ref}}$) (LARA et al., 2015). Na primeira varredura, o pico III ($-0,6 \text{ V}/E_{\text{ref}}$) é

complexo e pode ser associado à redução da calcopirita provavelmente em mais de uma etapa até a formação de algum intermediário reduzido da calcopirita incluindo, “talnakhite” ($\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$), bornita (Cu_5FeS_4), ou Cu_2S . Para $E \leq -0,7 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, a relação Cu/S na superfície é em torno de 3, sugerindo a redução completa da calcopirita a Cu_2S , Cu^0 e provavelmente a H_2S uma vez que em alguns experimentos sentiu-se odor desse gás; o ferro desapareceu totalmente da superfície, tendo sido dissolvido para a solução. Essas sugestões se baseiam em análise da superfície e da solução que serão apresentados mais adiante na discussão dos ensaios de LPSV.

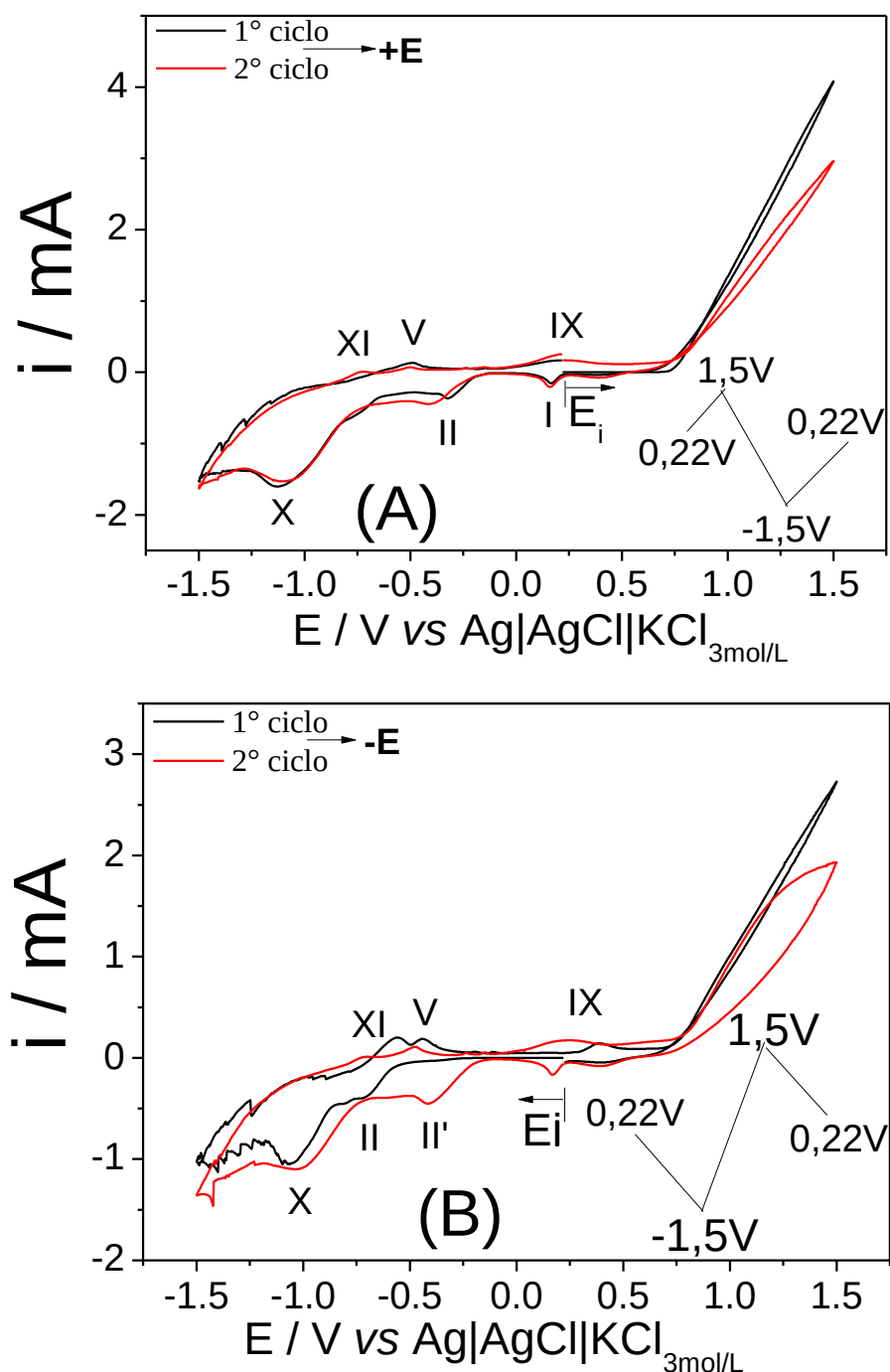
A principal característica desses voltamogramas é a maior atividade nas regiões extremas de potencial: na oxidação em $E > \sim +0,7 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ e na redução em $E < \sim -0,7 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. De acordo com os resultados de análise do eletrólito, apresentados em outro item da tese, em potenciais muito positivos há a dissolução de cobre e ferro para o eletrólito e a formação de compostos de enxofre (principalmente enxofre elementar) na superfície mineral, em concordância com a literatura (LIANG et al., 2011; ZHAO et al., 2015a). Em potenciais muito negativos os principais eventos são a dissolução de íons de Fe para a solução, o acúmulo de Cu na superfície e a liberação de H_2S . Os vários picos anódicos em potenciais intermediários apresentaram baixa intensidade e podem estar associados à oxidação de subprodutos (Cu^0 , Cu_2S etc.) formados durante os processos de redução da calcopirita. Por volta de $-0,7 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ (pico III), o cheiro de H_2S é sentido e, após a reversão da direção da varredura, o pico V é observado. Como o pico V só aparece após a ocorrência do pico III, ele pode ser atribuído à oxidação de H_2S a S^0 .

Para estudar processos de oxidação e redução da calcopirita em condições mais severas foi obtido um voltamograma cíclico entre $+1,5 \text{ V}$ e $-1,5 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. A Fig. 3A mostra que na região de potenciais abaixo de $-1,0 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ houve a formação de um pico ao redor de $-1,2 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, denominado de pico X, sugerindo que em regiões abaixo de $-1,0 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ ainda ocorre a formação de intermediário proveniente da redução da calcopirita. Esse pico deve ser proveniente da redução completa de produtos formados na região do pico IV da Fig. 2. Na inversão de potencial foi observado um novo pico de baixa intensidade em relação aos demais, denominado pico XI, e provavelmente sendo resultado da oxidação do que foi formado no pico X. Além disso, a intensidade deste pico foi elevada em relação aos observados anteriormente; este intermediário pode ser referente a algum sulfeto de cobre ou então à redução até

cobre metálico na superfície da calcopirita. Na região da oxidação houve um aumento gradativo da corrente, indicando que não há diminuição da dissolução do mineral (por precipitação de algum produto, por exemplo) com a imposição de potenciais até $+1,5 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. As correntes de pico nesse voltamograma foram superiores às encontradas quando o intervalo de varredura foi menor, indicando que não há passivação ou bloqueio da superfície sob tais condições. Alguns picos de menor corrente não são observados em função da escala de corrente do gráfico.

Em relação a Fig. 3B, quando o ensaio foi iniciado em direção de potenciais mais negativos foi observado que o pico X apareceu com uma menor intensidade em relação à Fig. 3A, indicando uma maior dificuldade na formação do produto na superfície da calcopirita. Na inversão do potencial, seguindo para potenciais positivos houve o aparecimento dos picos XI e V, ocorrendo apenas deslocamento desses picos para potenciais mais negativos do 1º para o 2º ciclo de varredura. Esse comportamento indica um processo mais fácil de ocorrer no 2º ciclo da VC, sendo assim, uma resposta semelhante para $E > +0,70 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, quando ocorreu uma diminuição na corrente anódica comparando o primeiro e segundo ciclos, entretanto não há indicação de um bloqueio ou passivação da superfície do mineral nos ensaios de VC.

Figura 3 - VCs da calcopirita iniciando na direção de potencial positivo (A) ou potencial negativo (B) no intervalo de +1,5 até -1,5 V/E_{ref}, a 20 mV s⁻¹ e 25 °C.



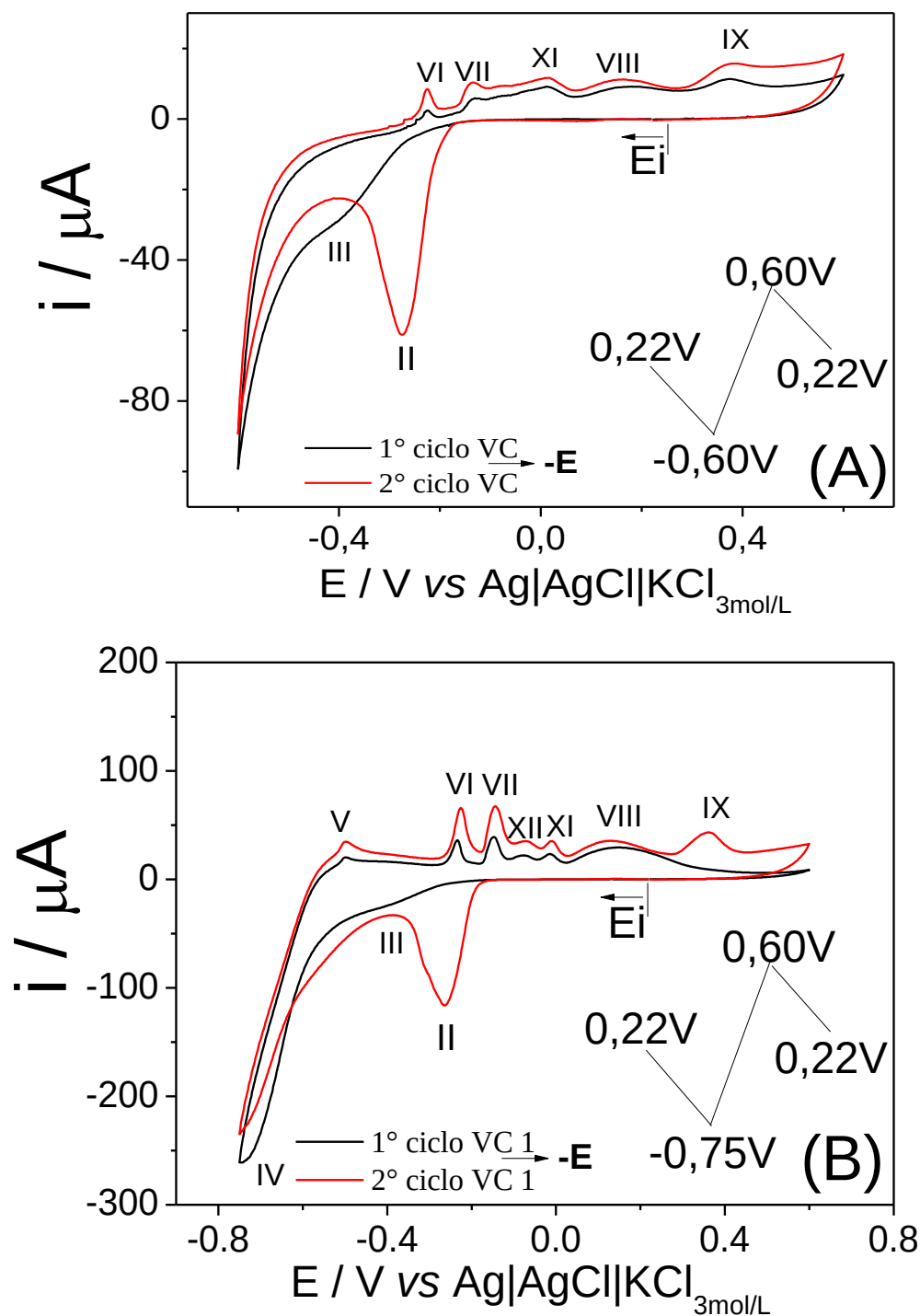
Fonte: Autor

Voltamogramas cíclicos realizados em intervalos de potencial adequados podem ajudar a correlacionar melhor os picos de corrente entre si. Quando o limite catódico foi -0,60 V/E_{ref} (Fig. 4A), uma região em que pequenos picos de corrente anódica e catódica apareceram na Fig. 2, não foi observado o pico V, indicando que este pico deve estar relacionado com o pico IV, que só aparece em potenciais mais

negativos do que $-0,75 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. Os demais picos tiveram suas intensidades diminuídas quando comparados aos dos VCs obtidos com limite de potenciais mais elevados. As intensidades dos picos parecem estar relacionadas com processos que ocorrem em regiões de potenciais mais negativos e mais positivos de potencial, indicando que em potenciais elevados aumenta a formação de intermediários na superfície de EPC modificado com calcopirita. Na figura 4B foi observado o pico V com intensidade muito baixa, onde o limite do potencial na região negativa foi de $-0,75 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. Isso indica que o pico IV e o pico V se correlacionam entre si e devem estar associados a processos que ocorrem em potenciais mais negativos, em relação ao voltamograma da figura 4A.

Como o H_2S é formado em potenciais bastante negativos, o pico V (Fig. 4B) foi atribuído à oxidação do sulfeto de hidrogênio a enxofre. O pico complexo III-IV pode ser relacionado à redução direta de CuFeS_2 para Cu_2S e Cu^0 ou Cu_2S para Cu^0 com a liberação de Fe para a solução e a formação de H_2S (ELSHERIEF, 2002 e referências nele citadas; LIANG et al., 2011). Os picos de corrente anódica observados até $+0,4 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ podem estar relacionados à oxidação dos diferentes compostos (H_2S , Cu^0 , Cu_2S) formados durante a varredura do potencial na direção negativa.

Figura 4 - VCs da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potencial negativo (A) entre -0,60 e +0,60 V/ E_{ref} ; (B) entre -0,75 V e +0,60 V/ E_{ref} , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

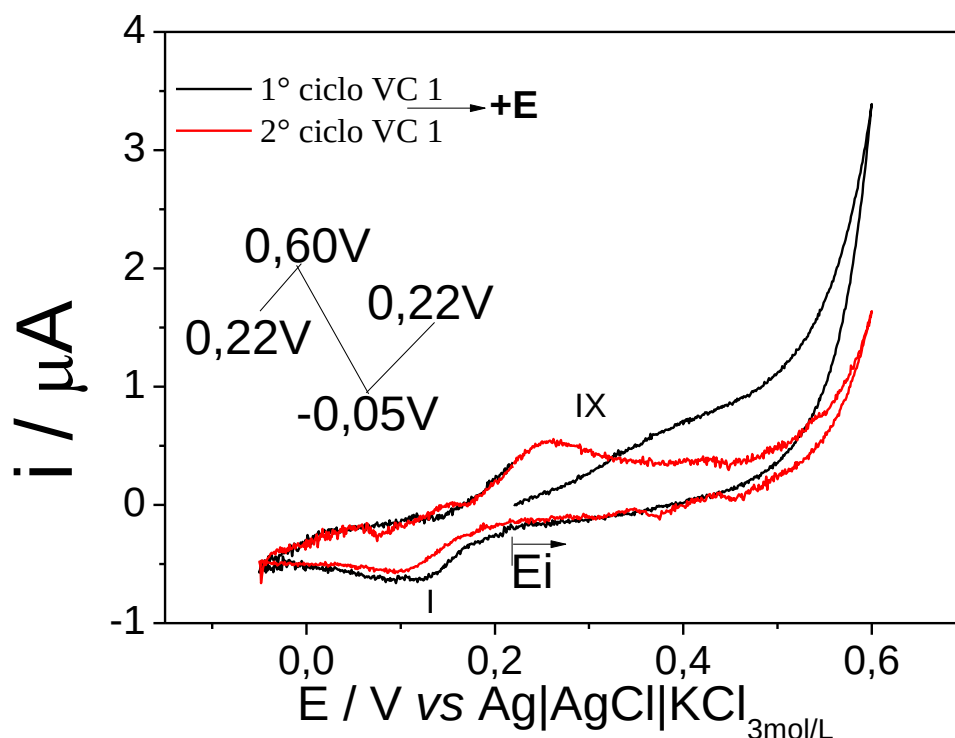


Fonte: Autor

Em trabalhos anteriores foi observado que os picos provenientes da oxidação do $Cu(0)$ a $Cu(I)$ ocorrem ao redor de -0,5 V/ E_{ref} , e a redução de $Cu(I)$ a $Cu(0)$ ocorre próximo a -1 V/ E_{ref} . Esse comportamento foi observado em todos os voltamogramas que foram até esse potencial, isso pode indicar que os picos IV e V sejam devidos,

respectivamente, à redução de diferentes sulfetos de cobre com estado de oxidação do Cu(I) a Cu(0) e, conseqüentemente, à oxidação de Cu(0) a Cu(I) na forma de sulfeto de cobre, podendo ser a calcocita ou covelita (CHANG-LI et al., 2012; LARA et al., 2015; PERES, 2016). Ainda neste intervalo de potencial a calcopirita poderia estar se reduzindo para formar bornita na superfície do eletrodo ou outros intermediários como talkanita.

Figura 5 - VC da calcopirita iniciando no E_{OCP} na direção de potencial positivo entre -0,05 e +0,60 V/ E_{ref} , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor

Na Fig. 5 mostra-se o voltamograma entre -0,05 e 0,60 V/ E_{ref} e observa-se uma corrente muito baixa, com a intensidade dos picos bem menores a 20 mV s^{-1} . Esse voltamograma dá a ideia que nesta região de potencial não há atividade de oxirredução ou formação de camada passiva, mas sim, é a região atribuída à característica de semicondutor da calcopirita que vem sendo discutida em alguns trabalhos do mineral (CRUNDWELL, 2015; ZHAO et al., 2015a). A teoria do semicondutor do tipo n que explica esse comportamento na região próxima ao potencial de circuito aberto, descreve essa região como uma acumulação de elétrons na superfície e assim não havendo aparentemente atividade relevante de oxidação ou redução sobre o mineral. Para a varredura anódica, de cerca de 0,0 até +0,5 V/ E_{ref}

nenhum pico de corrente foi observado para o primeiro ciclo (Fig. 2A), o que pode ser atribuído ao comportamento semicondutor da calcopirita conforme descrito anteriormente (CRUNDWELL, 1987, 2015). De forma simples, esta região corresponde a uma região bloqueada por falta de sobreposição de níveis de energia do semicondutor, ou seja, o *band gap* de calcopirita não fornece elétrons da banda de valência para a banda de condução para a oxidação do mineral. Fica a dúvida sobre a natureza dos picos de corrente catódica e anódica (-1 e $+1 \mu\text{A cm}^{-2}$) que aparecem respectivamente no segundo e primeiro ciclos. Esses picos poderiam ser associados com o par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ que se forma na oxidação inicial do mineral em $\sim +0,6 \text{ V/E}_{\text{ref}}$.

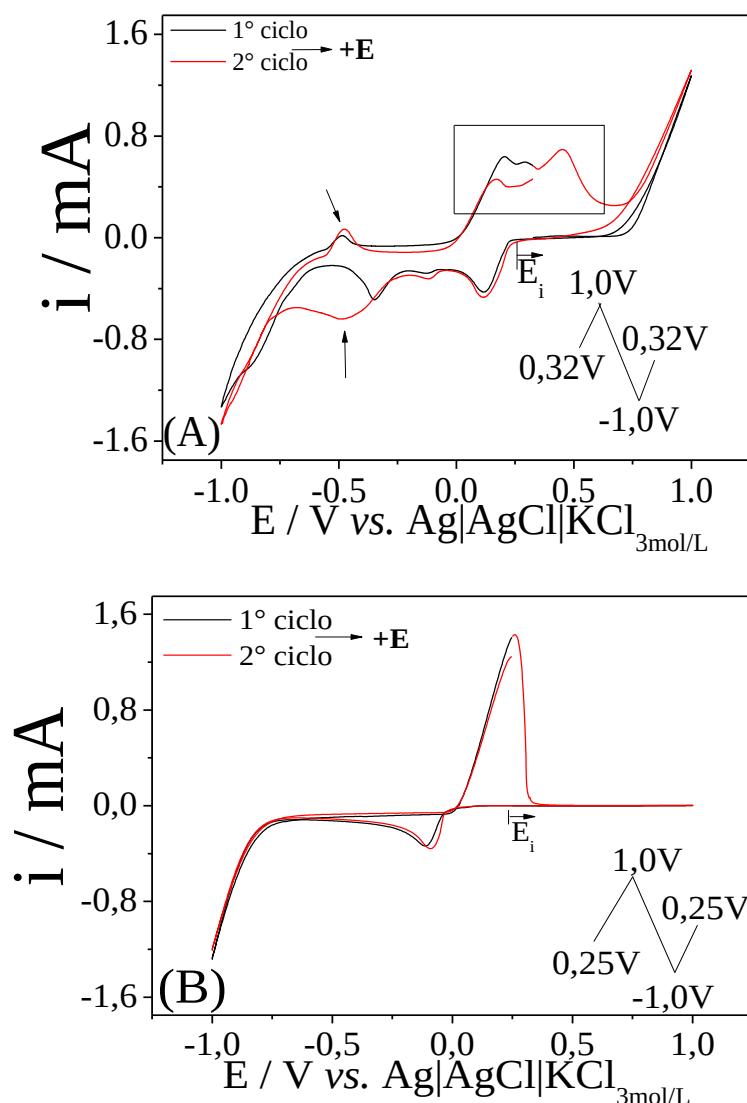
Os diferentes testes eletroquímicos permitiram descrever qualitativamente o comportamento eletroquímico da calcopirita em pó em solução salina ácida. Os diferentes ensaios de voltametria cíclica encontraram pelo menos 10 picos de corrente que ocorrem no intervalo de potencial entre $+1,5$ e $-1,5 \text{ V/E}_{\text{ref}}$. Observou-se que a presença do pico I depende da oxidação do mineral em potenciais $+0,60 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ ou superiores, em que ocorre o processo de oxidação mais efetivo da calcopirita, e provavelmente a solubilização oxidativa de cobre e ferro para a solução. Também foi possível observar que não há nenhum bloqueio da superfície ou formação de camada passiva sobre o mineral, o que impediria a solubilização dos metais de interesse da calcopirita. Nos processos redutivos foi observado que o aumento da corrente catódica acontece em potenciais inferiores ao intervalo de $-0,50$ a $-0,75 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ e que pode estar associado com a redução de compostos de cobre até cobre metálico e formação de gás na superfície do eletrodo, entretanto, não foi realizado nenhum teste de caracterização desta superfície para suportar esta ideia, a não ser a observação de odor característico de H_2S e sua identificação com solução de nitrato de prata. Em potenciais mais negativos, menor que $-1,3 \text{ V/E}_{\text{ref}}$, há desprendimento de gás, provavelmente, hidrogênio ou H_2S na superfície do eletrodo.

Medidas de VC também foram realizadas com a adição de íons cobre e ferro à solução para avaliar sua influência nos processos eletroquímicos da calcopirita. Outros eletrodos de trabalho, como ouro e carbono vítreo (GC) foram usados para investigar os valores do potencial de oxidação/redução dos íons de cobre e ferro nesses eletrodos e sua contribuição para os processos eletroquímicos da calcopirita.

A adição de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} (Fig. 6A) à solução modificou a intensidade do pico de corrente em torno de $-0,50 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ em comparação com os CVs da Fig. 2,

principalmente para o segundo ciclo, e gerou um pico de corrente catódica iniciado em $\sim -0,10 \text{ V/E}_{\text{ref}}$. Este resultado pode indicar que os íons Cu^{2+} estão sendo reduzidos a cobre metálico, levando ao aumento da corrente anódica na região do potencial entre 0 V e $+0,5 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ devido à oxidação de Cu^0 ($+0,25 \text{ V/E}_{\text{ref}}$). Sulfetos de cobre formados pela interação de íons ferrosos com a superfície da calcopirita também poderiam ser reduzidos neste intervalo de potencial, conforme observado anteriormente (HIROYOSHI et al., 2000). A diminuição do pico de corrente anódica ($\sim -0,4 \text{ V/E}_{\text{ref}}$) pode ser atribuída à diminuição da redução da calcopirita uma vez que sua área ativa diminuiu pela deposição de cobre metálico.

Figura 6 - VCs registrados na região potencial $\pm 1,0 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ com a adição de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cu (II) em solução salina, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ a 25°C : (A) EPC-calcopirita e (B) carbono vítreo.



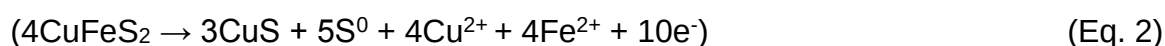
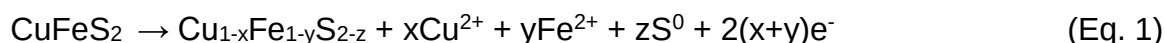
Fonte: Autor

A deposição catódica de cobre e sua dissolução foram demonstradas usando eletrodo de carbono vítreo (Fig. 6B). Foi observado um pico catódico em torno de $-0,10 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ que corresponde à deposição de cobre e o pico de corrente anódica correspondente em $+0,26 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ devido à dissolução do cobre metálico. Comparando as Figs. 6 com a Fig. 2, ficou claro que o pico da corrente catódica em $-0,10 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ é devido à deposição de cobre metálico na superfície da calcopirita (a partir de íons Cu^{2+} da solução) e a modificação no pico II pode ser devida à sulfetos de Cu associados à interação com íons de Cu^{2+} .

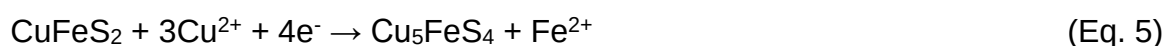
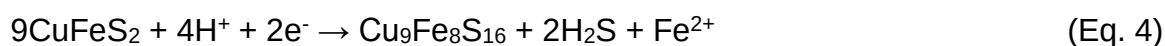
Os íons ferrosos são oxidados em carbono vítreo em torno de $+0,78 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ e as espécies férricas são reduzidas em $+0,26 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, o que significa que o ferro é provavelmente oxidado no eletrodo de calcopirita na região de potencial onde a corrente aumentou quase linearmente independente da presença de íons ferrosos. Portanto, os íons ferrosos competem com a oxidação da calcopirita e alteram levemente a curva do VC para $E > +0,7 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, não sendo observada passivação da superfície. Na varredura catódica para o eletrodo de EPC-calcopirita, a adição de íons ferrosos à solução aumentou a corrente catódica entre $-0,4$ e $-0,6 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, o que pode ser devido à redução de algum óxido-hidróxido de ferro ou mesmo devido ao efeito redutor dos íons Fe^{2+} para produzir um sulfeto de cobre intermediário (CuS_2) (ELSHERIEF, 2002; YIN et al., 1995). Quando ambos os íons foram adicionados à solução, o VC foi semelhante ao obtido com a adição de Cu^{2+} sozinho, mas as correntes anódica e catódica aumentaram principalmente na região de potencial entre 0 e $+0,5 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, sugerindo um pequeno sinergismo devido à adição de ambos os íons, indicando uma contribuição para a dissolução da calcopirita. O efeito da adição de Fe^{2+} também foi observado em trabalhos recentes do grupo (RISSONI TOLEDO et al., 2022; SANTOS et al., 2017).

De acordo com o mecanismo eletroquímico, polissulfetos ou outros intermediários formados na superfície não passivam a superfície da calcopirita e os sólidos formados durante a oxidação não precisam ser condutores elétricos para se dissolver (CRUNDWELL, 2015). Outros trabalhos reforçam a ideia que não há formação de camada passiva, sendo assim, praticamente, descartado a ocorrência de passivação ou que a formação de uma camada de produtos seja a causa da lenta dissolução do mineral (ARENA et al., 2016; MIKHLIN et al., 2017a).

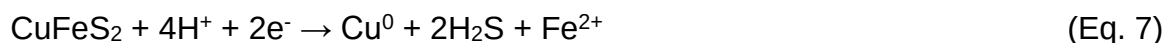
Com base nos diferentes ensaios de voltametria cíclica realizados e alguns trabalhos anteriores podem ser propostas reações com diferentes intermediários e produtos formados sobre a superfície da calcopirita (KLAUBER, 2008; LIANG et al., 2011; ZHAO et al., 2015d). Para potenciais $E > +0,70 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, a dissolução de cobre e ferro para o eletrólito e a formação de compostos de enxofre (principalmente enxofre elementar) na superfície do eletrodo são os processos mais prováveis (LIANG et al. 2011; ZHAO et al. 2015 e referências citadas). Este comportamento pode ser descrito pelas equações propostas abaixo (Eq. 1-3).



Na região de redução da calcopirita, principalmente para $E < -0,50 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, a grande dissolução de Fe para a solução, o acúmulo de Cu, podendo ser metálico ou na forma de outros sulfetos de cobre, como covelita (CuS), bornita (Cu_5FeS_4) e, principalmente, calcocita (Cu_2S) na superfície do mineral e a liberação de H_2S são os principais produtos formados. A região de potencial dos picos III-IV é atribuída à formação de sulfetos de cobre reduzidos a partir da calcopirita, como talkanita ($\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$) (Eq. 4), bornita (Eq. 5) ou calcocita (Eq. 6), essas últimas com a presença de Cu^{2+} em solução (GU et al., 2013; LIANG et al., 2010; NAVA et al., 2008):



Para a região de potencial mais negativo, $E \leq -0,80 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, pico IV, a redução da calcopirita é mais acentuada, principalmente pelo aumento da corrente catódica, e se observou odor característico de H_2S , confirmado com reação química com AgNO_3 . Especificamente nessa região de potencial é provável a formação de cobre metálico na superfície do eletrodo como sugerido por Liang et al. (LIANG, et al. 2010) e observado nos ensaios com eletrodo de carbono vítreo (Fig. 6):

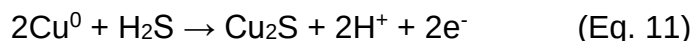


A partir do sentido de potencial escolhido é observado que o pico I só é formado quando o potencial é maior do que $+0,65 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. Este comportamento sugere que há

uma reação entre a superfície do eletrodo (contendo enxofre) e espécies em solução (no caso íons cobre), conforme a equação 10, formando covelita (CuS) (ZHAO et al., 2015b):



Para os processos de oxidação da calcopirita pode-se dizer que os picos IV e V estão relacionados entre si, ou seja, o pico V só aparece quando há formação do pico IV. Portanto o pico V deve estar associado com as reações inversas do pico IV, e a mais provável é a formação de calcocita e H^+ em solução (Eq. 11).



Bevilaqua et al. (2009), estudando o mineral bornita (Cu_5FeS_4), observaram que os picos provenientes da oxidação do Cu(0) a Cu(I) ocorrem ao redor de $-0,5 \text{ V/E}_{\text{ref}}$, e a redução de Cu(I) a Cu(0) ocorre próximo a $-1 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}$. (BEVILAQUA et al. 2009a). Isso pode indicar que os picos IV e V sejam devidos, respectivamente, à redução de diferentes sulfetos de cobre com estado de oxidação do Cu(I) a Cu(0) e, conseqüentemente, à oxidação de Cu(0) a Cu(I) na forma de sulfeto de cobre, podendo ser a calcocita (Cu_2S) ou covelita (CuS).

O pico IX foi relacionado à oxidação da calcocita a diferentes sulfetos de cobre não estequiométricos. Também são sugeridas outras reações para a formação de compostos de cobre e enxofre. Entretanto, ainda não se descreveu a caracterização da superfície do mineral e todos os picos foram atribuídos a reações com base em outros trabalhos da literatura (ZHAO et al. 2015 e referências nele citadas).

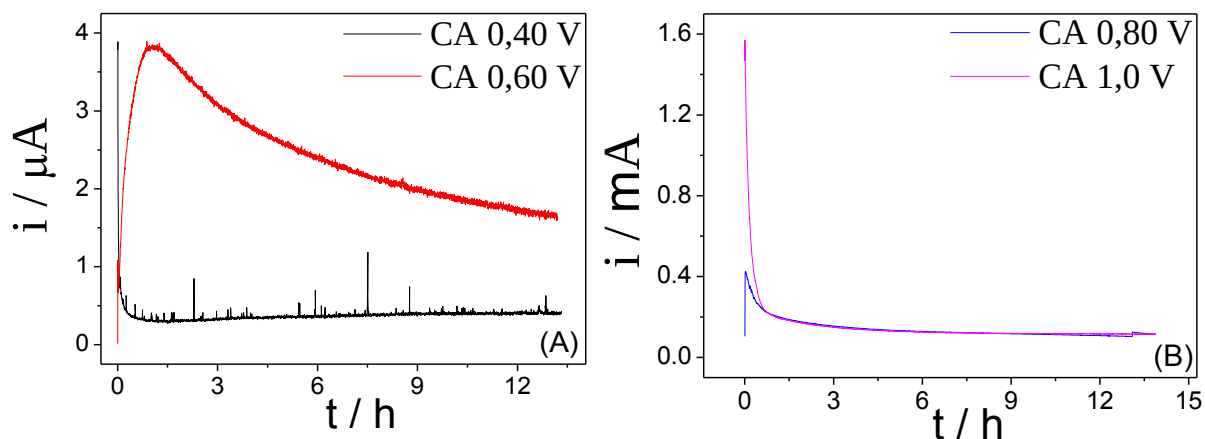
A partir dos resultados obtidos nos ensaios de VC foram identificados alguns potenciais que são importantes nos processos de oxidação e redução da calcopirita. Com base nesses valores de potenciais foram planejados os ensaios de cronoamperometria (CA), aplicando degraus de potencial e analisando o comportamento da corrente com o tempo. Os CAs foram obtidos com aplicação dos seguintes potenciais: 0,40; 0,60; 0,80 e 1,0 V/E_{ref} durante 14 h.

5.2 CRONOAMPEROMETRIA (CA)

A Fig. 7A mostra que para o ensaio de CA em 0,40 V/E_{ref} , eletrodo CPE, a corrente não foi maior do que $1 \mu\text{A}$, indicando que não houve significativa oxidação da superfície do mineral. Esse resultado reforça a hipótese do caráter semicondutor do mineral, sendo coerente com os resultados de voltametria cíclica (Fig. 2B) e com a proposição de (CRUNDWELL et al. 2015). Para o ensaio aplicando CA 0,60 V/E_{ref}

observa-se um máximo de corrente de 4 μA no início do experimento e depois a corrente foi decrescendo até se estabilizar em um valor pouco menor do que 2 μA na condição do experimento. Esse comportamento indica uma modificação da superfície da calcopirita com esse degrau de potencial, em que se inicia uma lenta oxidação do mineral.

Figura 7 – Cronoamperogramas da calcopirita em EPC nos potenciais de: (A) +0,40 e +0,60 V/E_{ref} e (B) +0,80 e +1,0 V/E_{ref}, por aproximadamente 14 h.



Fonte: Autor

Os cronoamperogramas obtidos aplicando +0,80 e +1,0 V/E_{ref} (Fig. 7B) apresentaram comportamento bem diferente dos mostrados na Fig. 7A. A aplicação de ambos os potenciais resultou em um grande aumento da corrente anódica no início do experimento, principalmente para o ensaio em +1,0 V/E_{ref}, seguido de um decréscimo contínuo da corrente até sua estabilização ao redor de +120 μA até o final do experimento. Em +0,80 V/E_{ref} a corrente inicial foi próxima a 400 μA diminuindo até 120 μA . Com esses resultados é possível observar que mesmo após 14 h não há formação de camada passiva que poderia bloquear a superfície e cessar a dissolução do mineral. Porém, vários trabalhos da literatura atribuem a lenta dissolução da calcopirita à formação de camada passiva na superfície e que essas dificultam a dissolução do material (KLAUBER, 2008; NICOL, 2017b; NICOL; MIKI; ZHANG, 2017; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010; VIRAMONTES-GAMBOA; RIVERA-VASQUEZ; DIXON, 2007).

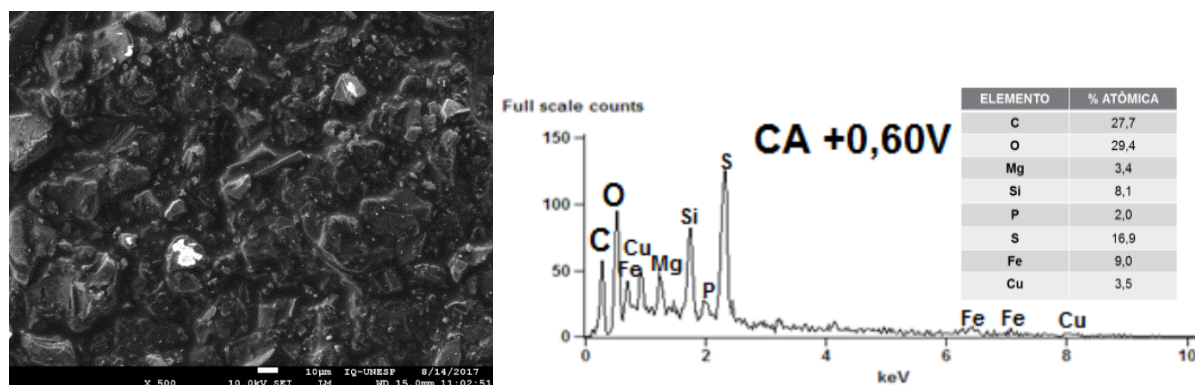
Em +1,0 V/E_{ref}, a corrente inicial foi maior do que no potencial de +0,80 V/E_{ref}, porém, após algum tempo, a corrente anódica mostrou o mesmo comportamento do ensaio aplicando +0,80. Isso indica que em ambos os casos os produtos formados na

superfície não passivam a calcopirita e a corrente permaneceu constante para $t > 3$ h. Comparando os gráficos da Fig. 7 é possível dizer que em potenciais $E \geq +0,80 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ ocorre uma dissolução mais efetiva da calcopirita.

Após os ensaios eletroquímicos foram obtidas imagens de MEV e espectros de EDS para todas as amostras para estimar a composição da superfície e corroborar os ensaios de CA. Na imagem de elétrons secundários (Fig. 8A) observa-se uma superfície rugosa após aplicar $+0,60 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. Verifica-se a formação de um filme pouco poroso, mas com uma distribuição homogênea sobre a superfície do eletrodo. O espectro de EDS mostrou grande quantidade de carbono, oxigênio e enxofre. O primeiro elemento provém do eletrodo de pasta de carbono e os outros dois elementos vem da calcopirita fornecida pela Vale ou da própria solução de partida. O teor de oxigênio pode ter aumentado pelo processo de oxidação da calcopirita no potencial aplicado (formação de óxidos metálicos). Também foram detectados os elementos Mg, Si e P em menor quantidade, que são oriundos do material de partida ou da precipitação de íons da solução, no caso do fósforo (fosfato contribuindo também com oxigênio). Foi observada uma diminuição na concentração de cobre e ferro na superfície, em comparação com o eletrodo de EPC antes de qualquer ensaio eletroquímico, indicando que nesse potencial já se inicia a dissolução tanto do cobre, como do ferro.

Na imagem MEV de elétrons secundários (Fig. 9A) da superfície da calcopirita após os ensaios eletroquímicos (CA) em $+0,80 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, observa-se uma camada mais compacta em relação à superfície obtida anteriormente, que parece não apresentar elevada porosidade. A microanálise (EDS) mostra maior quantidade de enxofre e uma diminuição na concentração de oxigênio, mas também foram detectados os elementos magnésio e silício.

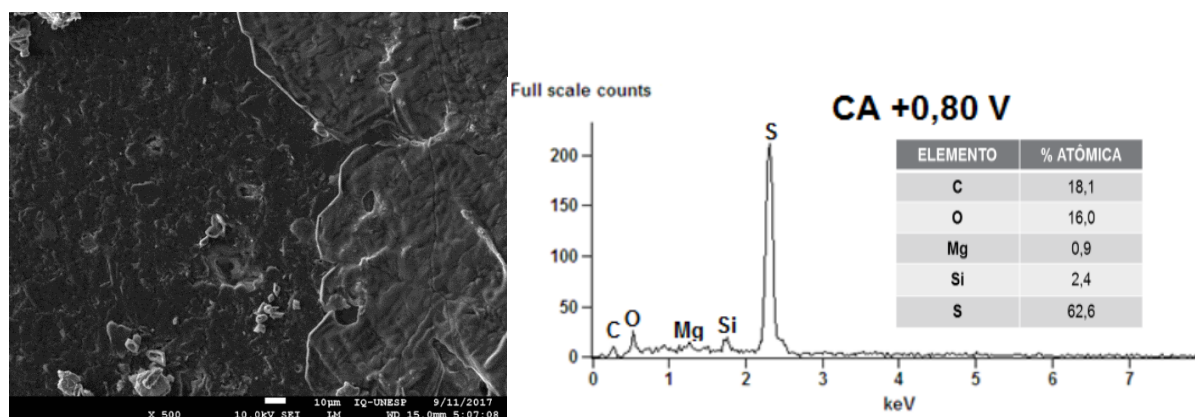
Figura 8 - Superfície do eletrodo de EPC com mineral após os ensaios de CA aplicando $+0,60 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ e espectro de EDS com a composição elementar.



Fonte: Autor

Os íons de Fe e Cu não foram detectados na superfície, nesta análise de EDS, indicando que foram dissolvidos para o eletrólito. Isso mostra que em potenciais mais elevados aumenta a dissolução da calcopirita. O espectro de EDS mostrou uma grande quantidade de enxofre, sugerindo a formação de enxofre elementar sobre a superfície, pois os outros elementos detectados não sugerem a formação de compostos com o enxofre. Assim, pode-se afirmar que há formação de enxofre elementar aplicando este degrau de potencial. A estrutura formada na superfície do mineral é rica em enxofre amorfo ou nano cristalino, não apresentando cristalinidade.

Figura 9 - Superfície do mineral após os ensaios de CA aplicando $+0,80 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ e espectro de EDS da superfície com a composição elementar.

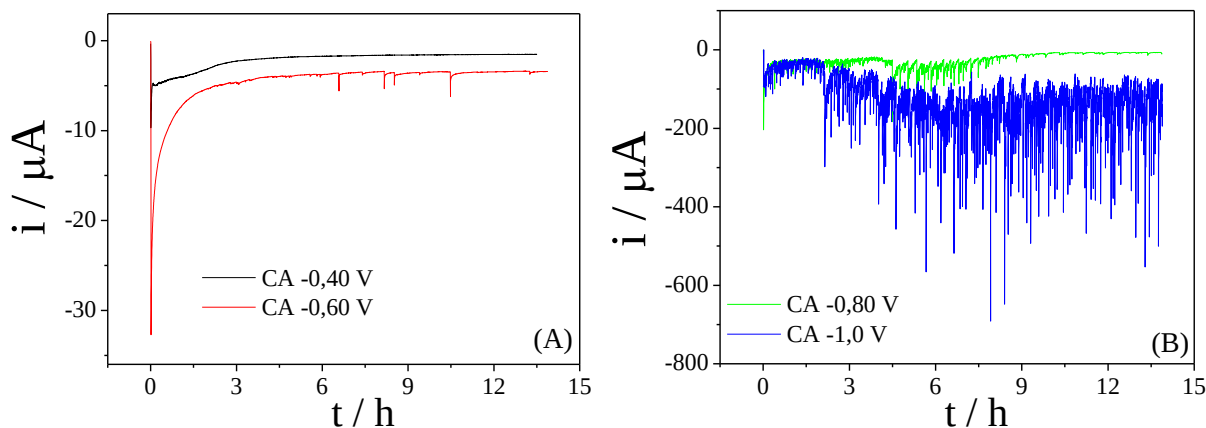


Fonte: Autor

A Fig. 10 mostra os cronoamperogramas obtidos aplicando durante $\approx 14 \text{ h}$ potenciais inferiores ao E_{OCP} ($-0,40$, $-0,60$, $-0,80$ e $-1,0 \text{ V}/E_{\text{ref}}$) em solução A do meio T&K. Para a CA de $-0,40 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, a corrente catódica inicial foi $\approx -12 \mu\text{A}$, seguida de um

decaimento para valores de $\approx -2 \mu\text{A}$, após poucos minutos de experimento e permanecendo ao redor desse valor até o fim do ensaio.

Figura 10 - CAs da calcopirita nos potenciais (V/E_{ref}) de: (A) -0,40, -0,60 e (B) -0,80 e -1,0 por aproximadamente 14 h.



Fonte: Autor

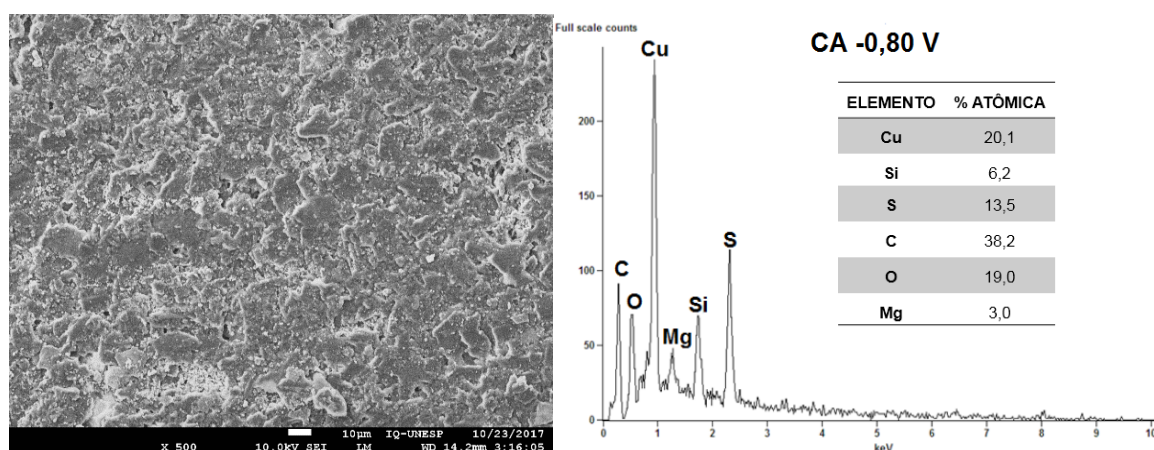
Em -0,60 V/E_{ref} o máximo de corrente catódica no início foi de $-50 \mu\text{A}$ e depois a corrente foi decrescendo até se estabilizar em torno de $-6 \mu\text{A}$ em pouco mais de 30 minutos de ensaio, mantendo-se neste valor de corrente até o fim do experimento; a corrente catódica foi maior em relação CA -0,40 V/E_{ref} . Para as condições que foram aplicados -0,80 e -1,0 V/E_{ref} , o perfil da curva I-t apresentou bastante ruído/oscilação com corrente catódica mais elevada em relação aos ensaios anteriores. Essa grande quantidade de ruído/oscilação deve ser atribuída ao desprendimento de H_2S (detectado com solução de AgNO_3) e H_2 em potenciais mais negativos (HURTADO; BENEDETTI; SUMODJO, 1993).

O CA em -1,0 V/E_{ref} apresentou maior variação da corrente catódica com aumento gradativo até o final do experimento, indicando maior decomposição da calcopirita. Como já observado nos ensaios de cronoamperometria aplicando potenciais bem superiores ao E_{OCP} , não há produtos formados na superfície do eletrodo que passivam a calcopirita. Todas as amostras foram analisadas por MEV/EDS após os ensaios eletroquímicos.

A Fig. 11A mostra a imagem de MEV da superfície da calcopirita após os ensaios eletroquímicos aplicando -0,80 V/E_{ref} . Observa-se um depósito com aspecto homogêneo sobre toda a superfície. O espectro de EDS, Fig. 11B, mostrou grande quantidade de carbono e oxigênio, em que o carbono deve ser proveniente da pasta

de carbono, o que dificulta a determinação do produto formado na superfície da calcopirita. Pode-se observar que não foi detectado Fe na superfície, sugerindo que em potenciais negativos, há a dissolução de íons ferrosos para o eletrólito. Houve um comportamento semelhante nas demais condições experimentais, com degraus de potencial na região de redução da calcopirita. Nessas condições estão se formando sulfetos de cobre sobre a superfície mineral, provavelmente, covelita ou calcocita, pela proporção dos elementos Cu e S encontrada no espectro de EDS e conforme sugerido na literatura (NAVA, et al. 2008; PERES, 2016; SASAKI, et al. 2009).

Figura 11 – (A) Superfície do eletrodo EPC-mineral após os ensaios eletroquímicos aplicando $-0,80 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ e (B) espectro de EDS da superfície com a composição elementar.



Fonte: Autor

Outra caracterização realizada para esses ensaios foi da solução posteriormente aos testes eletroquímicos. A tabela 3 mostra os resultados obtidos para concentrações de cobre e ferro total no eletrólito após aplicar os diferentes degraus de potencial. Para a região de potenciais negativos é possível observar que as maiores concentrações de cobre foram obtidas nos ensaios aplicando $-0,40$ e $-1,0 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, sendo o primeiro com a maior quantidade de cobre em solução. As concentrações de ferro foram semelhantes para todas as amostras submetidas aos potenciais negativos, e o ensaio com potencial de $-0,80 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ foi o que forneceu a maior concentração de ferro.

Para os degraus de potencial na região de oxidação da calcopirita foram observadas as maiores concentrações de ferro e cobre aplicando $+0,80 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. Para o potencial $+1,0 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ era esperado uma maior concentração dos íons em solução,

entretanto, isso não foi observado na análise de AAS, o que pode ser explicado pela elevada geração de bolhas de H_2S durante o experimento eletroquímico, e assim, diminuindo a eficiência de dissolução do mineral e consequentemente, a liberação de íons metálicos para a solução. Outra explicação plausível pode estar associada ao esgotamento dos íons metálicos disponíveis na superfície mineral e ocorrendo a formação de uma camada de S^0 , impedindo a dissolução pela limitação da área do eletrodo de EPC-calcopirita para dissolução.

Tabela 3 - Concentrações de cobre e ferro total em solução após as diferentes condições para os ensaios eletroquímicos.

Condições	Conc Cu / mmol L ⁻¹	Massa de Cu / mg	Conc Fe / mmol L ⁻¹	Massa de Fe / mg
CA -0,40 V	0,089	0,114	0,11	0,12
CA -0,60 V	$8,5 \times 10^{-3}$	0,011	0,12	0,14
CA -0,80 V	$2,4 \times 10^{-3}$	0,003	0,29	0,32
CA -1,0 V	0,022	0,029	0,11	0,12
CA +0,40 V	$1,46 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-3}$	0,026	0,029
CA +0,60 V	0,012	0,016	0,047	0,052
CA +0,80 V	0,52	0,66	0,82	0,91
CA +1,0 V	0,29	0,37	0,50	0,56

Fonte: Autor

Os resultados de cronoamperometria mostraram que não há passivação na superfície do mineral mesmo após 14 h de aplicação dos potenciais. Além disso, demonstraram que são formados diferentes produtos, sendo predominante o elemento enxofre em maiores potenciais de oxidação, associado a sulfetos secundários de cobre, e principalmente, enxofre elementar. Na análise da solução detectou-se, em potenciais negativos, pequena dissolução de cobre, sugerindo um

enriquecimento deste elemento na superfície do eletrodo. Para Zhao et al. (2015) em ensaio de CA existem três faixas de potencial para a calcopirita, e os resultados revelaram que as reações de redução na região I deve ser o principal passo limitador de dissolução ($-0,5 < E < 0,0 \text{ V/E}_{\text{ref}}$), e as reações de oxidação direta devem ser as mais rápidas, conforme mostrado na região III ($E > 0,40 \text{ V/E}_{\text{ref}}$). O caminho para a dissolução da calcopirita pode ser descrito como uma via de redução-oxidação, que contém reações redução e outras reações de oxidação, significativamente aceleradas após as reações de redução. O principal subproduto foi a covelita (CuS) detectado por XPS (ZHAO et al., 2015b).

De acordo com Nicol (2017) os ensaios de transientes em $1,09 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ e H_2SO_4 1 mol L^{-1} mostraram uma nucleação instantânea de pites (o número de pites aumenta com o aumento do potencial) seguido por um crescimento hemisférico e eventual sobreposição dos centros de crescimento. Curiosamente, eles observaram que, em altos potenciais na solução, o enxofre formado não é aderente à superfície de um eletrodo giratório (NICOL, 2017a).

Esses resultados mostram comportamento semelhante obtidos nos ensaios descritos acima. Sendo assim, a partir de ensaios de CA, MEV e AAS foram estabelecidos os melhores potenciais a serem utilizados em testes de voltametria de onda quadrada. Os potenciais que tiveram resultados mais significativos para esses estudos foram (V/E_{ref}): $-0,40$, $-0,80$, $-1,0$, $+0,60$, $+0,80$ e $+1,0$.

5.3 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

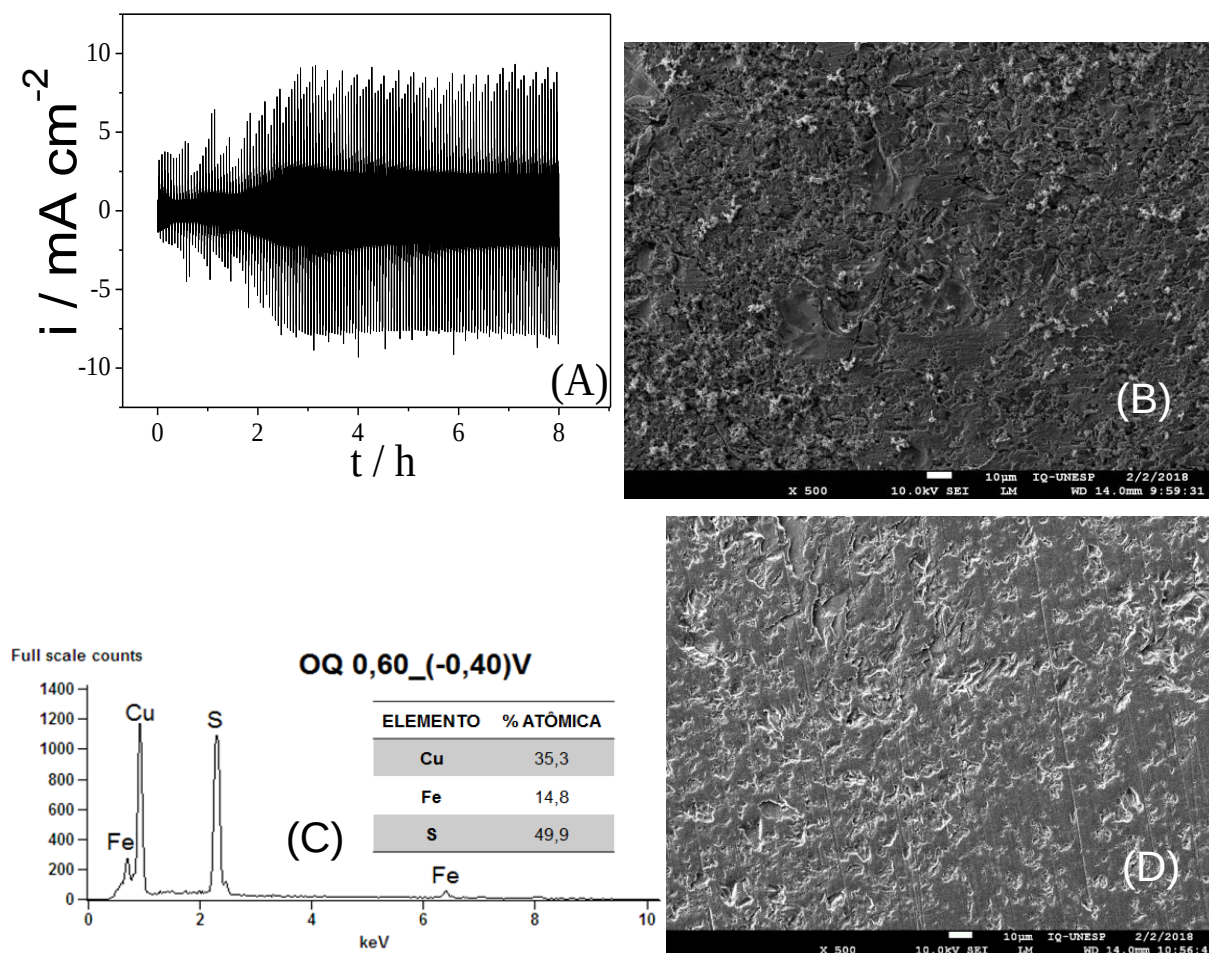
A partir dos resultados de CA foram propostos diferentes ensaios de voltametria de onda quadrada (VOQ) entre potenciais de oxidação e redução com eletrodo maciço de calcopirita. O objetivo desses ensaios era formar intermediários ricos em cobre na região de redução (NAVA et al. 2008; SASAKI, et al. 2009; ZHAO, et al. 2015) e sua oxidação em potenciais de oxidação, que são mais susceptíveis à dissolução, liberando íons Cu^{2+} em solução (GHAHREMANINEZHAD; ASSELIN; DIXON, 2010; GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; NICOL, 2019). Essa proposição se baseou no fato de que para a dissolução efetiva da calcopirita é necessário sua redução a intermediários ricos em cobre, e posteriormente, a oxidação desses intermediários com a liberação de íons cúpricos para o eletrólito (HIROYOSHI, et al. 2000). Para reforçar esse comportamento, no trabalho desenvolvido durante o mestrado, foi observado que em ensaios de voltametria cíclica, quando iniciado na

direção de potenciais de redução do mineral, e na sequência para os potenciais de oxidação da calcopirita, a solubilização de íons cúpricos foi o dobro em relação ao ensaio de VC que iniciou na região da oxidação, prosseguiu para a região de potenciais de redução (PERES, 2016). Apesar de o material de estudo não ter sido o mesmo utilizado no decorrer do mestrado, a ideia foi reduzir e oxidar a calcopirita maciça adquirida para Doutorado e confirmar essa resposta. Para estes ensaios, em eletrodo maciço de calcopirita, a área do eletrodo de trabalho foi $\approx 1 \text{ cm}^2$.

A Fig. 12 mostra o ensaio de voltametria de onda quadrada entre os potenciais de +0,60 e -0,40 V/E_{ref}. Observa-se que houve uma variação da corrente tanto na região anódica como na região catódica, atingindo valores próximos de 10 mA cm^{-2} no decorrer do experimento. Após 8 horas de experimento não houve um decaimento da corrente ou bloqueio da superfície. Este ensaio mostrou que o potencial de oxidação está próximo dos potenciais ótimos para que ocorra a dissolução efetiva da calcopirita, como proposto por (HIROYOSHI, et al. 2000).

Na micrografia da Fig. 12B são observadas modificações importantes em relação ao MEV da superfície antes de qualquer ensaio eletroquímico (Fig. 12D). A Fig. 12B mostra uma superfície bastante heterogênea e com diversos defeitos ou buracos como consequência da dissolução da calcopirita. Observam-se ainda regiões com alguns aglomerados de coloração mais clara, podendo ser sulfetos de cobre reduzido, como calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), polissulfeto deficiente em metal ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$) ($y > x$), ou até mesmo aglomerados de calcopirita (KLAUBER, 2008). No espectro de EDS (Fig. 12C) da superfície foi observado um aumento da concentração de cobre e diminuição das quantidades de Fe e S, se comparado com a superfície antes de ensaio eletroquímico. Isso reforça a ideia da formação de sulfetos de cobre reduzidos na superfície da calcopirita. Também se pode dizer que houve a dissolução, principalmente, de Fe.

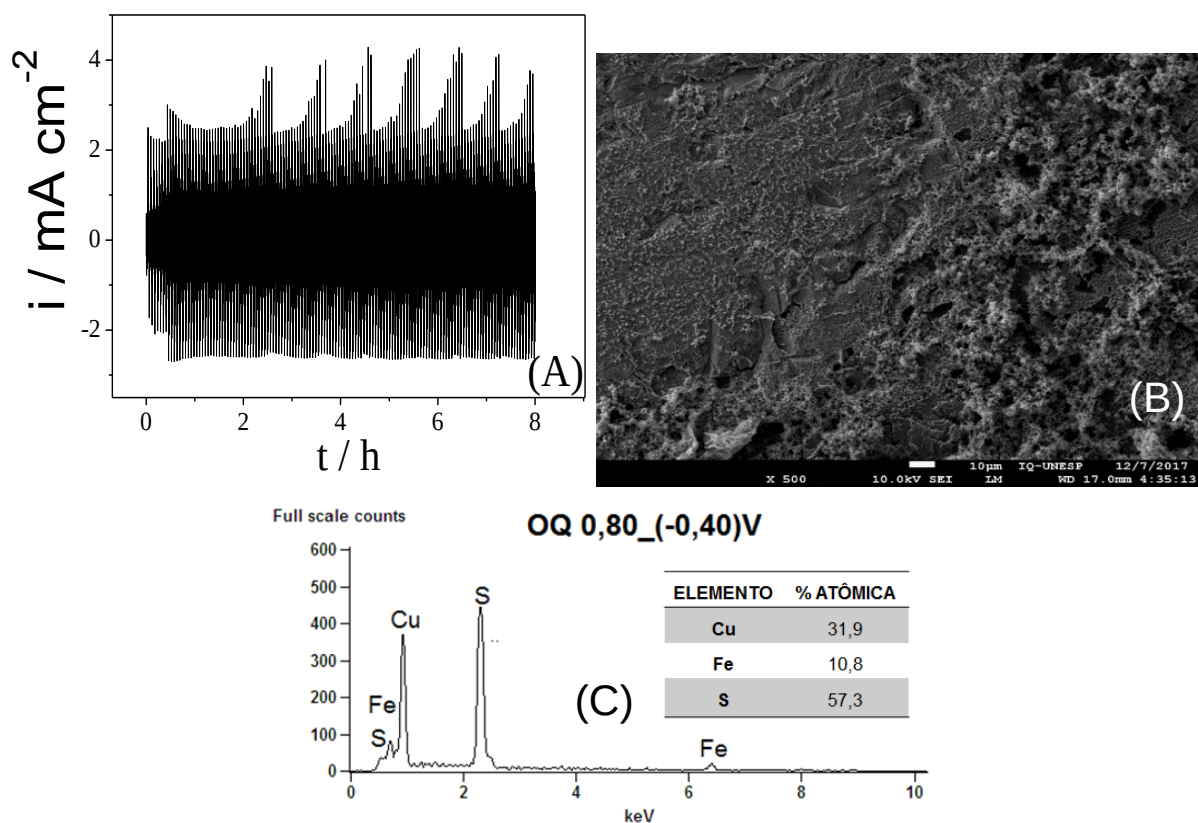
Figura 12 - (A) Corrente vs. tempo do ensaio de VOQ da calcopirita maciça nos intervalos de potenciais de +0,60 e -0,40 V/E_{ref}; (B) superfície do mineral após os ensaios de VOQ; (C) espectro de EDS da superfície com a composição elementar; (D) MEV da superfície antes do ensaio eletroquímico.



Fonte: Autor

A Fig. 13 mostra a voltametria de onda quadrada com maior valor de potencial de oxidação (+0,8 V/E_{ref}) e manutenção do potencial de redução (-0,40 V/E_{ref}). As correntes anódicas e catódicas ($\pm 3,0 \text{ mA cm}^{-2}$) não variaram significativamente, o que sugere que o aumento do potencial de oxidação pode ter aumentado o teor de enxofre elementar, dificultando o aumento da corrente. Observa-se que a corrente anódica não foi tão elevada quanto em outros ensaios realizados com o mesmo potencial de oxidação e potencial de redução mais negativo (-0,8 V/E_{ref}), indicando uma influência negativa na dissolução da calcopirita.

Figura 13 - (A) Corrente vs. tempo do ensaio de VOQ da calcopirita maciça nos intervalos de potenciais de +0,80 V e -0,40 V/E_{ref}; (B) superfície do mineral após os ensaios de VOQ e (C) espectro de EDS da superfície com a composição elementar.



Fonte: Autor

A superfície do mineral após o ensaio eletroquímico (Fig. 13B) apresentou uma elevada rugosidade e pequenos aglomerados que indicam uma maior modificação da superfície após a VOQ. Esse comportamento sugere que houve a formação de sulfetos secundários ou enxofre elementar a partir da oxidação/redução da calcopirita. No espectro de EDS (Fig. 13C) observa-se um aumento significativo da quantidade de enxofre, confirmando que em potenciais superiores a +0,75 V/E_{ref} ocorre o enriquecimento nesse elemento na superfície do mineral, e como consequência a liberação de íons ferrosos e cúpricos para a solução, mesmo quando não se vai a potenciais muito negativos (< -0,70 V/E_{ref}). Esses ensaios de VOQ mostram que uma dissolução efetiva dos íons metálicos cobre e ferro ocorre com maior facilidade em potenciais de eletrodo $E \geq 0,80$ ou $< -0,70$ V/E_{ref}. Em todos os ensaios não houve um decréscimo da corrente no decorrer do ensaio, comprovando que não há a formação de camada passiva sobre a calcopirita em tais condições. Assim, os diversos resultados mostram que os produtos formados sobre a calcopirita não bloqueiam a

superfície, sendo conflitantes com diversos trabalhos que defendem que a lenta dissolução da calcopirita é atribuída aos compostos/intermediários que se formam na superfície do mineral e que são capazes de bloquear/difícultar a dissolução da calcopirita (KLAUBER, 2008; NICOL, 2017b; NICOL; ZHANG, 2017; VIRAMONTES-GAMBOA; PEÑA-GOMAR; DIXON, 2010; VIRAMONTES-GAMBOA; RIVERA-VÁSQUEZ; DIXON, 2006).

Após os ensaios de VOQ, o eletrólito foi analisado por AAS e determinada a concentração de cobre e ferro em solução. Para o ensaio de VOQ entre +0,60 e -0,40 V/E_{ref}, Fig. 12, as concentrações de cobre e ferro foram 0,186 e 0,292 mmol L⁻¹, respectivamente. Para o ensaio de VOQ aplicando +0,80 e -0,40 V/E_{ref}, as concentrações dos íons metálicos foram de 0,099 mmol L⁻¹ de cobre e 0,376 mmol L⁻¹ para o ferro total. Estas duas condições mostram Fe se dissolvendo primeiro e em potenciais mais baixos em relação ao cobre, já observado anteriormente (CRUNDWELL, 1988). Com base nos resultados afirma-se que esses intervalos de potenciais representam uma região significativa para oxidação/redução da calcopirita e como consequência para dissolução dos íons metálicos de interesse.

Comparando o ensaio em que foi aplicado menor potencial de oxidação (Fig. 12), o espectro de EDS da superfície da calcopirita mostrou um aumento na percentagem atômica tanto de cobre como de ferro, indicando uma dificuldade na dissolução desses íons e enriquecimento da superfície em enxofre. De acordo com estes resultados, há dissolução efetiva do Fe no potencial de redução de -0,40 V/E_{ref} e em potenciais de oxidação superiores a +0,60 V/E_{ref}. Nos ensaios de VOQ, quando ocorreu aplicação de potenciais mais positivos, houve diminuição de íons Cu e Fe total em solução e formação de uma superfície deficiente em metal.

Para o ensaio de VOQ entre +0,40 e -0,10 V/E_{ref} foi observado pequena densidade de corrente durante todo o ensaio, sempre na escala de $\mu\text{A cm}^{-2}$, porém, os resultados não sugerem passivação da calcopirita ou impedimento de sua dissolução, apesar da pequena dissolução de cobre e ferro para o eletrólito. Esse intervalo de potenciais está definido como uma região de domínio do caráter semicondutor da calcopirita, em que diversos autores divergem na explicação do comportamento desse sulfeto mineral (CRUNDWELL, 2015; NICOL, 2017b; ZHAO, et al. 2017). O trabalho feito por ZHAO et al. (2017) afirma que a calcopirita pode ser um semicondutor do tipo n ou p, sendo essa característica o parâmetro que mais

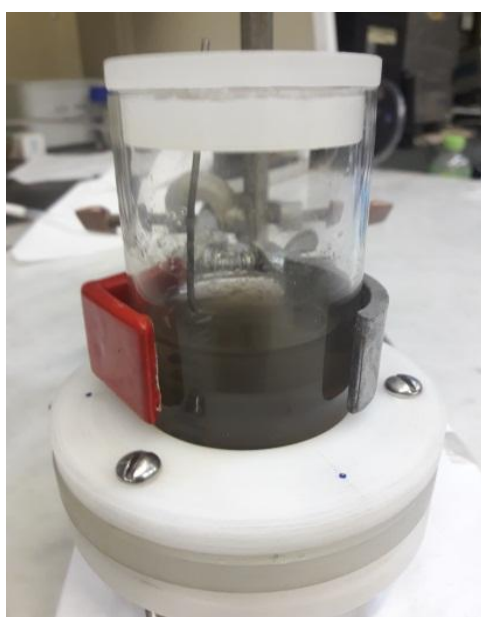
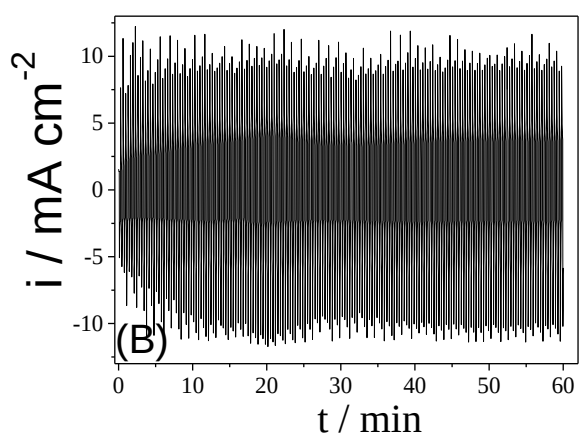
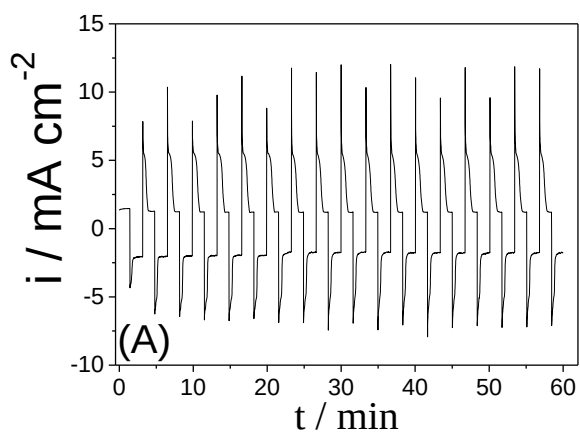
influência na velocidade de dissolução. Assim, a calcopirita do tipo p tem uma taxa de dissolução bem maior do que a do tipo n (ZHAO, et al. 2017). Entretanto, a maior parte da calcopirita disponível na natureza está na forma de um semicondutor do tipo n. De acordo com Crundwell, a calcopirita é um semicondutor do tipo n e sua refratariedade está associada ao intervalo de potenciais no qual predomina seu caráter semicondutor (CRUNDWELL, 2015), e para que ocorra a dissolução efetiva é necessário aplicar potenciais maiores para diminuir o *band gap* entre as bandas de valência e condução da calcopirita. Entretanto, esses resultados de Crundwell (2015) foram fortemente criticados por Nicol (2017) porque considera que a obtenção dos dados de Crundwell não foi adequada e que a dissolução da calcopirita é prejudicada por camadas passivas que se formam na superfície (CRUNDWELL, 2015; NICOL, 2017b). O principal ponto da ressalva abordada por Nicol é a utilização de uma frequência elevada (100 kHz) para realização dos experimentos de Crundwell, no qual, nessa região há vários fatores externos dos equipamentos eletroquímicos que podem interferir na resposta eletroquímica.

A partir dos resultados de VOQ com eletrodo de calcopirita maciço foram realizados ensaios de VOQ com agitação da solução com o intuito de aumentar a dissolução do mineral. Os potenciais aplicados de $\pm 0,80 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ resultaram na maior dissolução do mineral, porém os tempos foram de apenas 1 h. Também nesses ensaios houve a variação da frequência utilizada entre 10 e 100 mHz com duração de 1 h. A agitação da solução permitiu observar se ocorria o desprendimento de material e se aumentava a dissolução da calcopirita. Por outro lado, a modificação da frequência modifica o tempo de permanência no potencial desejado para um ciclo. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 14. Na frequência de 10 mHz (Fig. 14A) pode-se observar um decaimento gradativo da corrente quando há troca dos potenciais (região dos picos de corrente), mas não foi observada uma diminuição significativa da corrente em todo o experimento ($\pm 5 \text{ mA cm}^{-2}$), indicando que não houve bloqueio nem inibição da dissolução da calcopirita. A Fig. 14B mostra o ensaio em que apenas a frequência foi modificada para 100 mHz, a mesma utilizada em todos os experimentos de VOQ de 8 h, porém, agora com agitação do eletrólito durante o experimento. Durante esses ensaios ocorreu o desprendimento de material do eletrodo para a solução, evidenciada por uma mudança da coloração do eletrólito (Figs. 14C e 14D). Uma coloração mais escura foi observada no ensaio com a

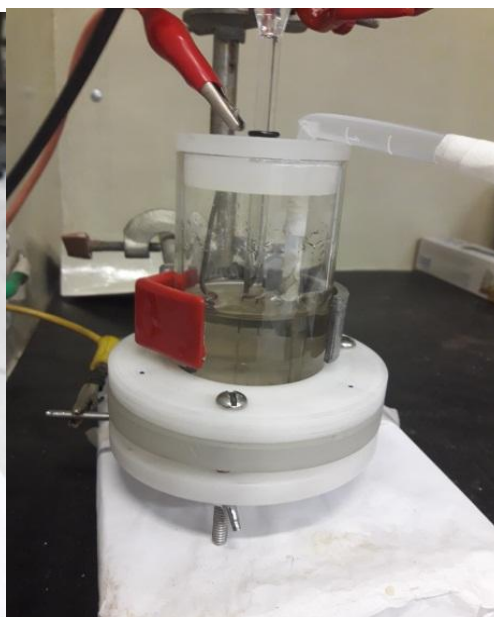
frequência de 10 mHz, indicando que houve maior desprendimento de calcopirita ou material oxidado para solução. Para efeito comparativo foram realizados ensaios sem agitação com o mesmo tempo (1 h) e frequências (10 e 100 mHz) utilizadas no ensaio da Fig. 14 (dados não mostrados). Os valores de corrente e comportamento das amostras não diferiram significativamente do observado na Fig. 14, entretanto, não foi observado desprendimento de material nos ensaios em modo estático, sugerindo que pode ter havido deposição desse material na superfície da calcopirita.

Na tabela 4 são apresentados os resultados de AAS, demonstrando que agitação da solução aumentou a concentração dos íons metálicos em solução, ou seja, a agitação facilitou a remoção de produtos da superfície ou proximidades do eletrodo. No ensaio realizado sob agitação com frequência de 10 mHz foram obtidas as maiores concentrações de cobre e ferro em solução, mostrando que mesmo com correntes mais baixas (Fig. 14A), o maior tempo de oxidação e redução em cada potencial produziu maior dissolução do mineral.

Figura 14 - Corrente vs. tempo do ensaio de VOQ da calcopirita agitando a solução nos intervalos de potenciais de +0,80 V e -0,80 V/E_{ref}: (A) utilizando a frequência de 10 mHz; (B) utilizando a frequência de 100 mHz. Fotos da célula eletroquímica após o ensaio de VOQ mostrando como fica a solução após a eletrólise: (C) ensaio da figura 14A, (D) ensaio da figura 14B.



(C)



(D)

Fonte: Autor

Tabela 4 - Efeito da agitação da solução e frequência da onda quadrada nos resultados de eletrólise.

agi = agitado; est = estático

Amostra	[Cu²⁺] / mmol L⁻¹	Massa de Cu / mg	[Fe]_{total} / mmol L⁻¹	Massa de Fe / mg
VOQ +0,80 e -0,80 V 100 mHz agi 1h	0,048	0,15	0,185	0,52
VOQ +0,80 e -0,80 V 100 mHz est 1h	0,022	0,07	0,11	0,30
VOQ +0,80 e -0,80 V 10 mHz agi 1h	0,12	0,38	0,49	1,37
VOQ +0,80 e -0,80 V 10 mHz est 1h	4,33 10 ⁻³	0,014	0,099	0,28

Fonte: Autor

Esses resultados podem ser atribuídos a inexistência ou diminuição de formação de um filme poroso sobre a superfície da calcopirita com a agitação da solução, ou diminuição dos efeitos de concentração próximo ao eletrodo, facilitando assim a dissolução do mineral e a extração de cobre.

Esse tipo de estudo em minerais não tem sido realizado anteriormente, mas estudos eletroquímicos como a modificação da superfície de metais nobres (CHIALVO; TRIACA; ARVIA, 1983) e da oxidação de substâncias orgânicas (MAYEDA; MILLER; WOLF, 1972; POLATIDES; DORTSIOU; KYRIACOU, 2005) são exemplos da utilização da VOQ fora da química analítica. Assim, os ensaios de VOQ em eletrodos de trabalho constituídos por sulfetos minerais são inovadores na área de minerais.

5.4 ESTUDOS COM ADIÇÃO DE Fe²⁺ E/OU Cu²⁺ À SOLUÇÃO

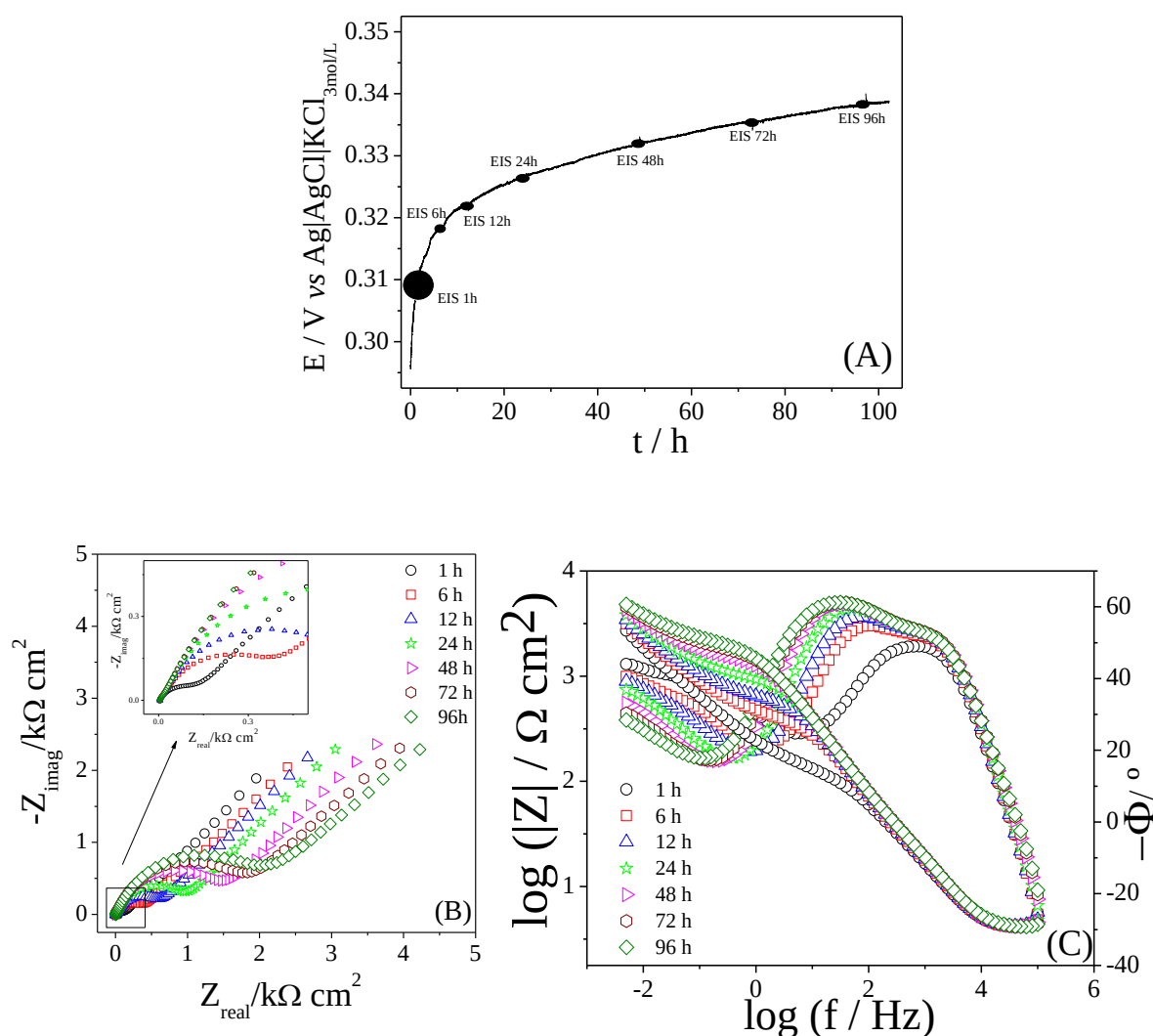
No trabalho de Hiroyoshi et al. foi proposto que a dissolução da calcopirita ocorre efetivamente em duas etapas: primeiro a redução da calcopirita à calcocita (Cu₂S) e a segunda a oxidação da calcocita, liberando íons cúpricos para o eletrólito. Para que essa proposição se concretize os íons ferrosos e cúpricos devem estar em certas proporções no eletrólito. A presença de quantidades adequadas desses íons em solução parece manter o potencial redox da solução entre +0,20 e +0,40 V/E_{ref},

sendo essa a condição ótima para ocorrer a dissolução efetiva da calcopirita (HIROYOSHI, et al. 2000). A partir dessas proposições foram feitos cálculos com dados obtidos no laboratório da Prof. Denise Bevilaqua sobre a dissolução de calcopirita em solução A condição abiótica sem e com diferentes concentrações de ferro(II) inicial durante ~100 dias de lixiviação em frasco. A adição inicial de 200 mmol L⁻¹ Fe²⁺ lixiviou próximo a 100% da calcopirita (SANTOS, et al. 2017) e a partir desses resultados foi fixada a quantidade de Fe²⁺ inicial em solução em 200 mmol L⁻¹ e variou-se as quantidades iniciais de Cu²⁺ no eletrólito, além de testes na presença de ambos os íons metálicos na solução em diferentes proporções. Os testes realizados foram de E_{OCP} e EIS com diferentes tempos de imersão.

As medidas de potencial em circuito aberto para amostra sem adição desses íons em solução (somente solução A do meio T&K), Fig. 15A, mostram que houve um aumento gradativo do potencial desde o início até o final dos ensaios, mas que essa variação foi de apenas 20 mV/E_{ref} em todo o tempo de imersão.

As Figs. 15B e 15C ilustram os diagramas de impedância da calcopirita em solução A do meio T&K até 96 h de imersão. Os diagramas de Nyquist (Fig. 15B) mostram um aumento do diâmetro do arco capacitivo com o tempo de imersão; os arcos capacitivos foram similares quanto à forma. Em baixa frequência, a evolução do diagrama de impedância sugere um processo de difusão em todos os tempos. A evolução do deslocamento do máximo dos arcos capacitivos com o tempo de imersão sugere uma maior dificuldade da dissolução da calcopirita com tempo, relacionado com uma resposta de difusão no sistema, ou remoção de substâncias mais facilmente solúveis, levando a uma superfície mais refratária à dissolução, provavelmente devido a depleção de metal na superfície (MIKHLIN, et al. 2017a). Os diagramas de Bode-ângulo de fase (-Φ), Fig. 15C, sugerem pelo menos duas constantes de tempo sobrepostas entre 100 e 1 Hz, com valores máximos de ângulo de fase entre -45° e -60°, indicando que há mais de um processo de eletrodo nessas condições de ensaio. No diagrama de Bode log |Z| (|Z| = módulo de impedância), Fig. 15C, os valores de |Z| aumentam com o tempo de imersão, com valores de log |Z| entre 3,5 e 4,0, com resposta linear em média frequência e um pequeno aumento de |Z| em baixa frequência.

Figura 15 - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K: (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$.



Fonte: Autor

Para todos os experimentos, o ângulo de fase na região de média frequência (≈ 100 Hz) foi de $\sim -60^\circ$, com pequeno deslocamento no máximo do ângulo de fase para menores frequências e ligeiro aumento na resposta capacitiva com o tempo de imersão. Este comportamento pode ser atribuído a uma ligeira diminuição da velocidade de transferência de carga, consequência de uma difusão mais lenta de reagentes/produtos ou de formação de um filme poroso na superfície do mineral (ALMEIDA, et al. 2016; OLVERA, et al. 2018).

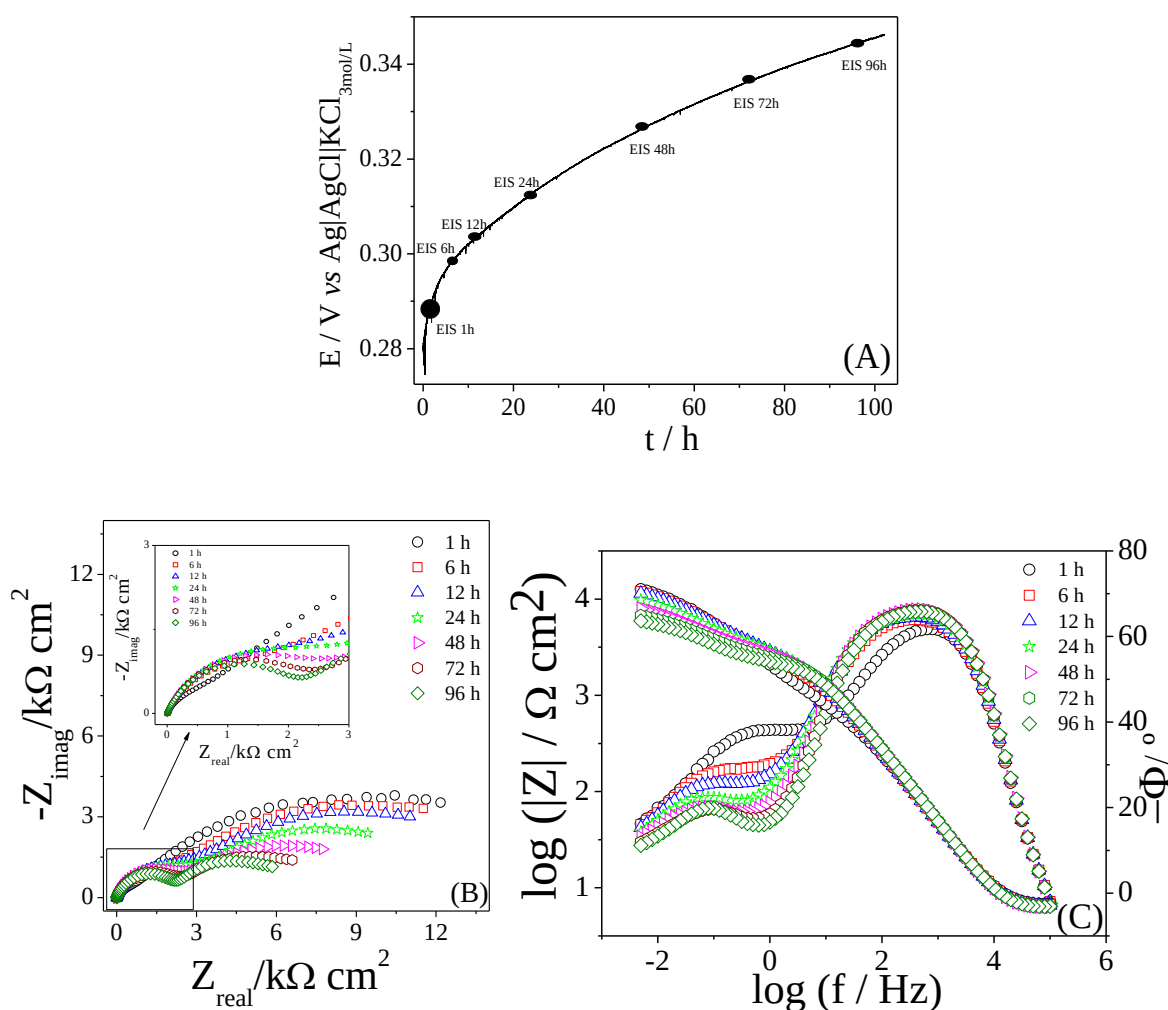
A Fig. 16 mostra a curva de potencial-tempo e os diagramas de impedância eletroquímica para a solução A contendo 200 mmol L^{-1} de íons ferrosos. O E_{OCP} teve

uma variação maior em relação àquela observada na ausência de íons ferrosos, sugerindo que parte desses íons pode se converter lentamente em íons Fe(III) na presença de oxigênio (HIROYOSHI, et al. 2000).

O diagrama de Nyquist, Fig. 16B, mostra arcos capacitivos mais achatados em relação ao ensaio sem adição de íons Fe(II) ao eletrólito, indicando que o íon metálico em solução modifica o processo de dissolução da calcopirita. Também foi observado que há uma diminuição contínua da amplitude dos arcos capacitivos no decorrer do tempo, sugerindo que o processo de eletrodo fica mais fácil, podendo indicar que a calcopirita é mais susceptível ao ataque químico ácido e, portanto, à dissolução. Comparando os ensaios entre 1 e 96 h, os valores de Z_{real} para a menor frequência foram de 12 para 6 $k\Omega\text{ cm}^{-2}$, respectivamente, ou seja, uma diminuição para a metade do valor inicial, indicando que possíveis produtos formados sobre a calcopirita não passavam a superfície, pois a superfície ficou mais susceptível à dissolução.

O diagrama de Bode, Fig. 16C, mostra uma constante de tempo bem definida em média frequência, com o ângulo de fase máximo próximo a -70° , em 100 Hz, sendo praticamente insensível ao tempo de imersão, indicando que o mecanismo do processo eletroquímico nesta faixa de frequência não se modifica com o tempo e presença de Fe(II) em solução. Em baixa frequência há um decréscimo do ângulo de fase com o tempo de imersão, se aproximando de -25° , o que sugere diminuição do caráter capacitivo e a presença de difusão através de camada ou de dentro do material para a superfície. Esse comportamento também é reforçado pelo gráfico de $\log |Z|$ vs. $\log f$ que apresenta comportamento linear crescente em baixa frequência. No entanto, o valor do $|Z|$ em baixa frequência diminui com o tempo de imersão, indicando a diminuição da impedância total o que pode sugerir ser mais fácil a dissolução do mineral.

Figura 16 - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e log |Z| vs. log (f).



Fonte: Autor

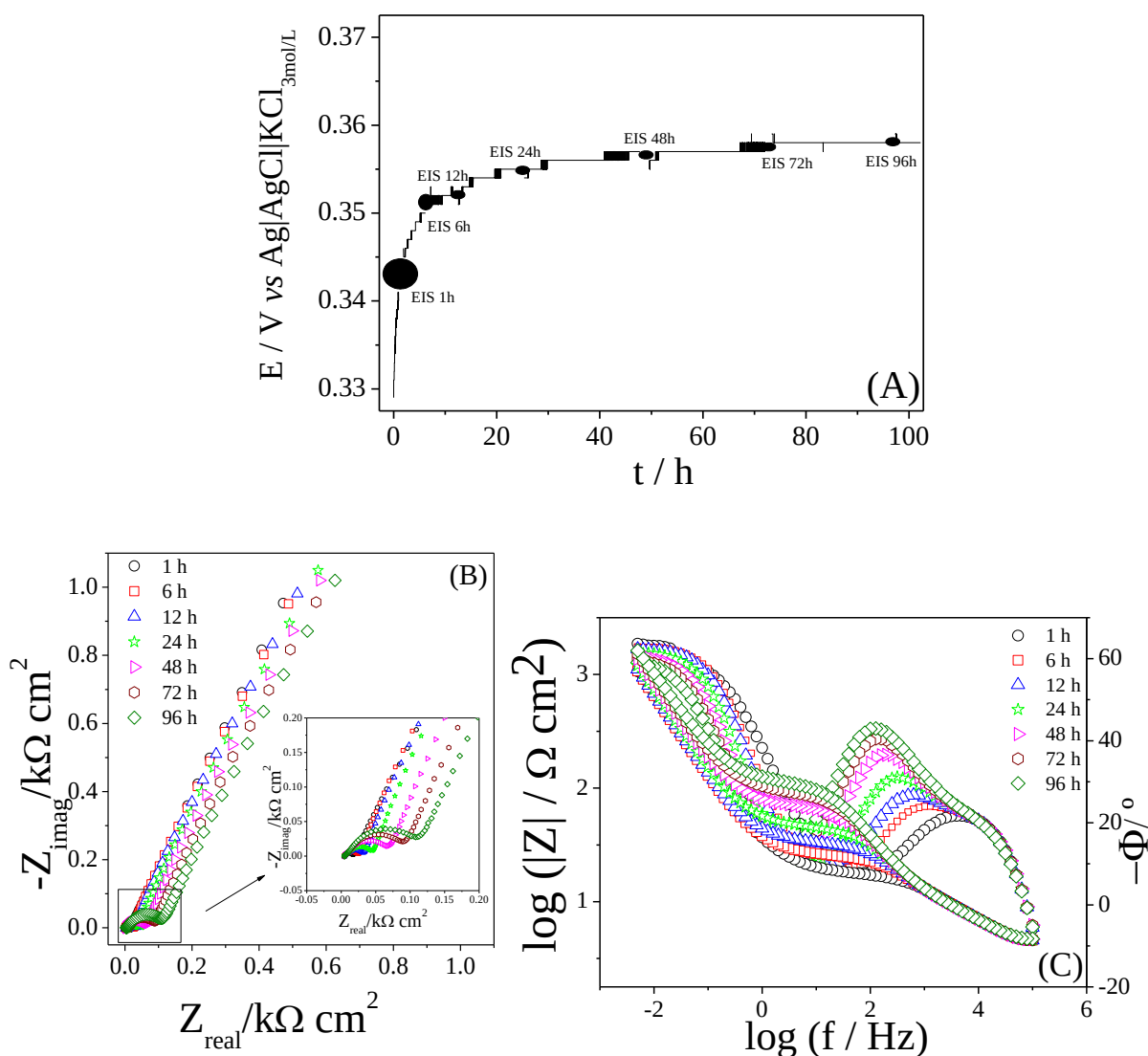
A adição de íons Fe(II) ao eletrólito mostrou que em tempos curtos facilita a dissolução dos óxidos naturais sobre a calcopirita, conforme sugerido por Arena et al. (2016) e essa dissolução deve deixar uma superfície, inicialmente, mais ativa, mas que ao remover, especialmente íons ferro pode ter sua atividade diminuída (ARENA, et al. 2016). Segundo Hiroyoshi et al., a presença de íons ferrosos inibe o crescimento da camada passiva em baixos potenciais sobre a superfície da calcopirita, aumentando a dissolução do mineral (HIROYOSHI, et al. 2004). Menos importante nas condições aqui estudadas é a possível mudança de pH na superfície do eletrodo devido ao aumento de cargas positivas na superfície, que expulsariam prótons dessa

região. Isso pode levar à formação de óxidos-hidróxidos de ferro sobre a superfície do eletrodo, o que deveria aumentar a resistência da interface eletrodo/solução.

Após fazer ensaios com íons ferrosos foram realizados ensaios de EIS com íons de Cu(II) em duas concentrações: 20 e 100 mmol L⁻¹, escolhidas a partir de cálculos com base em resultados experimentais obtidos anteriormente em ensaios de lixiviação química em frascos (SANTOS, et al. 2017). A curva de E_{OCP} vs. tempo foi obtida para amostra com 100 mmol L⁻¹ de Cu(II), Fig. 17A, sugerindo que a adição de íons cobre não influenciou significativamente os valores de E_{OCP} para $t > 20$ h, o que foi similar ao obtido com 20 mmol L⁻¹ (não mostrado). Os ensaios com 100 mmol L⁻¹ de Cu(II) (Fig. 17B) e com 20 mmol L⁻¹ de íons Cu(II) também foram similares entre si, indicando que os processos envolvidos na dissolução da calcopirita são semelhantes, razão para mostrar apenas os gráficos com adição de 100 mmol L⁻¹ Cu(II). A adição de íons Cu(II) mostrou diagramas de Nyquist muito diferentes dos apresentados na Figura 16 e similares na forma aos da Figura 15, porém, com menores valores de Z_{real} , sugerindo uma menor resistência do processo de eletrodo. Isso sugere que os íons cobre(II) em solução não modificam significativamente o processo eletroquímico da calcopirita. Porém, a Fig. 17C, 100 mmol L⁻¹ Cu(II) no eletrólito mostra um processo mais complexo com uma constante de tempo não bem definida em alta frequência. Isso não significa, necessariamente, que aumenta ou diminui a dissolução do mineral, mas que há uma resposta importante com íons na região de alta frequência, que, provavelmente, relaciona a superfície e a maior quantidade Cu²⁺ na solução.

A estabilização do potencial em circuito aberto pode sugerir que o íon Cu(II) em solução não modifica a interfase eletrodo/solução depois de um pequeno tempo de imersão, com ou sem desenvolvimento de uma camada sobre a superfície, como sugerido por Mikhlin et al. (2017) propondo que há formação de algumas subcamadas na calcopirita, sendo uma subcamada deficiente em metal devido à dissolução de cátions (1-4 nm), uma camada externa de polissulfetos deficiente em metais, especialmente Fe, com bastante dissulfeto e pouco polissulfeto (≈ 20 nm) e uma subcamada com muitos defeitos que se aprofunda no mineral podendo chegar a 100 nm (MIKHLIN, et al., 2017). Mas considerando que o E_{OCP} não se altera fica difícil pensar em mudança das características químicas da interfase eletrodo/solução.

Figura 17 - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K com 100 mmol L⁻¹ de Cu(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e log |Z| vs. log (f).



Fonte: Autor

Após os estudos de E_{OCP} e EIS com íons Fe ou Cu em solução foram feitos ensaios na presença de ambos os íons metálicos para observar o comportamento da calcopirita sob efeito do potencial redox no intervalo sugerido por (HIROYOSHI, et al. 2000). A ideia é de que a presença de íons ferro e cobre em solução possa gerar um sinergismo no sistema eletroquímico e com isso produzir um aumento na dissolução do mineral (HIROYOSHI, et al. 2000).

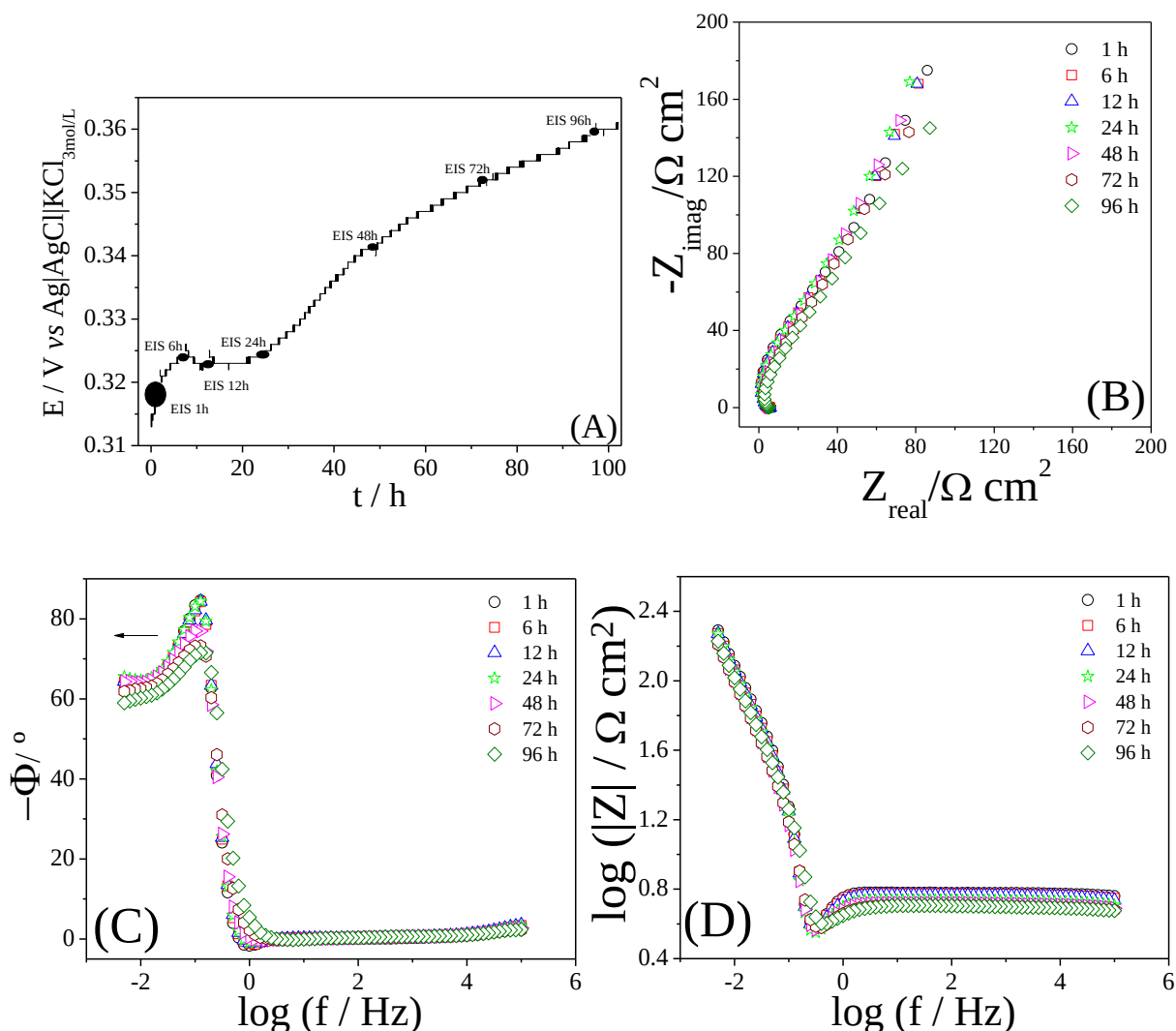
Nas medidas eletroquímicas com a mistura de 200 mmol L⁻¹ de Fe(II) + 100 mmol L⁻¹ de Cu(II) (Fig. 18), o potencial em circuito aberto (Fig. 18A) aumentou

gradativamente durante todo o ensaio, sugerindo um aumento de espécies oxidadas próximo ou na superfície do eletrodo. Os ensaios de EIS com o tempo (Figs. 18B e 18C) mostram um comportamento bem diferente dos demais, pois os valores de Z_{real} foram muito menores, e não foi possível observar a formação de um semicírculo definido como nos ensaios anteriores. Isso indica que para essa condição, a dissolução da calcopirita foi diferente dos demais, sugerindo uma dissolução contínua, o que concorda com as observações do processo em frasco (SANTOS, et al. 2017). Nesse ensaio houve sobreposição das curvas de impedância nos diferentes tempos de imersão, que mostra não haver formação de camada passiva, ou algum bloqueio parcial da superfície da calcopirita. Segundo Hiroyoshi et al. (2004), a presença de íons ferrosos e cúpricos produz uma superfície ativa ao ataque químico da calcopirita, além de inibir uma possível formação de camada passiva em potenciais próximos a $+0,65 \text{ V}/E_{ref}$ (HIROYOSHI, et al. 2004).

No diagrama de Bode (Fig. 18C) não foi observada a constante de tempo em média frequência, e sua resposta linear com ângulo de fase muito baixo característico de um resistor até baixa frequência, indica que em quase toda faixa de frequência a resistência do sistema é muito pequena, e que poderia estar ocorrendo uma dissolução massiva do mineral. Em baixa frequência foi observado um aumento do ângulo de fase ($-\Phi$), o que se deve a um aumento da capacitância, o que poderia estar relacionado com a formação de camada porosa de produto da dissolução da calcopirita, como enxofre, por exemplo. No entanto, isso ainda deverá ser objeto de estudo.

A comparação dos resultados de EIS permite fazer a seguinte generalização: em 200 mmol L^{-1} de Fe(II) ocorre uma diminuição gradual nos valores de Z_{real} com o tempo de imersão; nos demais ensaios observa-se um pequeno aumento com o tempo de imersão. Isso pode sugerir diferentes mecanismos de atuação no meio contendo só ferro(II) e naquele contendo a mistura $\text{Fe(II)} + \text{Cu(II)}$. Entre todas as condições estudadas, a que apresentou os menores valores de impedância foi a condição contendo 200 mmol L^{-1} de Fe(II) + 100 mmol L^{-1} de Cu(II) , sugerindo uma maior susceptibilidade ao ataque químico à calcopirita.

Figura 18 - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II) e 100 mmol L⁻¹ de Cu(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e (D) $\log |Z|$ vs. $\log (f)$.



Fonte: Autor

Os resultados de EIS obtidos para o eletrodo de pasta de carbono (EPC), mostraram que adições de íons cúpricos e ferrosos ao eletrólito são benéficos à diminuição da impedância total do sistema e à dissolução do mineral. A partir desses resultados foram realizados ensaios em condições experimentais semelhantes, entretanto, com a calcopirita maciça. Uma razão para a realização desses ensaios é que com o eletrodo maciço seria mais fácil separar os processos eletroquímicos que estão envolvidos na dissolução da calcopirita, a partir dos diagramas de EIS,

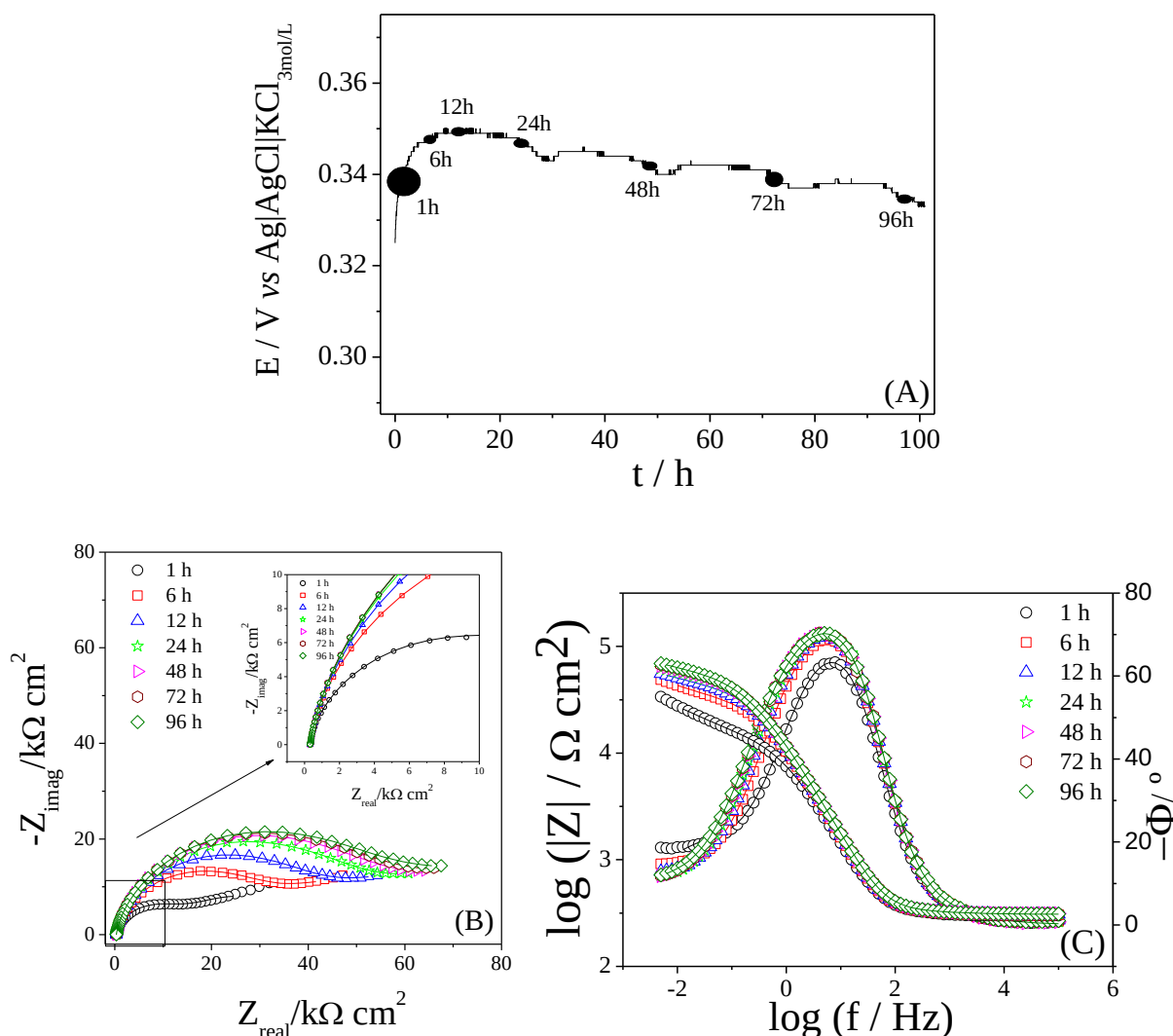
principalmente nos diagramas de Bode - ângulo de fase, e assim, permitir compreender qual a influência desses íons sobre a calcopirita.

O monitoramento do E_{OCP} para a condição na presença apenas de solução A do meio T&K, Fig. 19A mostrou uma pequena variação do E_{OCP} em todo o tempo de imersão. Essa variação inicial sugere que a calcopirita em contato com a solução ácida pode estar sendo molhada ou estar dissolvendo óxidos metálicos formados na superfície da calcopirita. Para corroborar esses dados, após os testes de EIS e E_{OCP} foi determinada a concentração de cobre e ferro total em solução por absorção atômica. A variação dos íons metálicos em solução entre o início e o final dos ensaios eletroquímicos foi de 1×10^{-6} e 3×10^{-6} mol L⁻¹ para ferro e cobre, respectivamente, mostrando que a dissolução da calcopirita é baixíssima nesse eletrólito.

As Figs. 19B e 19C ilustram os diagramas de EIS. Os diagramas de Nyquist (fig. 19B) mostram um aumento do diâmetro do arco capacitivo com o aumento do tempo de imersão, bem semelhante aos obtidos para o EPC (Fig. 15). O deslocamento do arco capacitivo com tempo indica maior dificuldade de dissolução da calcopirita, como mostrado nas análises de AAS para íons metálicos no eletrólito. Os diagramas de Bode-ângulo de fase ($-\Phi$), Fig. 19C, sugerem apenas uma constante de tempo bem definida em média frequência, em torno de 10 Hz, bem característica do mineral em meio ácido, como mostrado em outros trabalhos da literatura (ALMEIDA, et al., 2016; HIROYOSHI, et al., 2004).

Os resultados de EIS mostram que a constante de tempo em média frequência está associada aos processos interfaciais: carregamento da dupla camada elétrica e resistência de transferência de carga. O aumento do $\log |Z|$ com o tempo indica que resistência de transferência de carga aumenta gradativamente com o tempo de imersão, como observado anteriormente (PERES, 2016).

Figura 19 - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K: (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$.



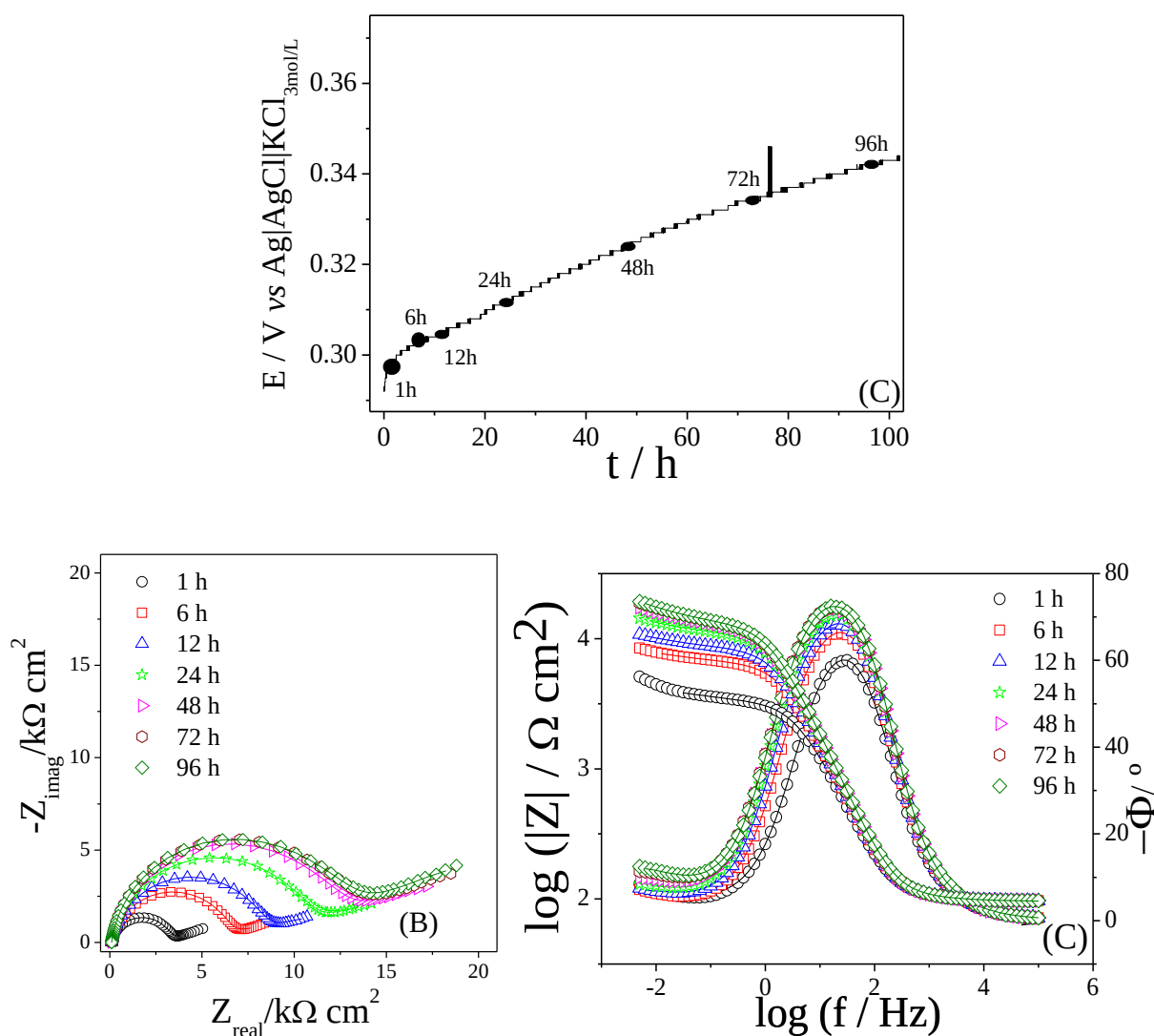
Fonte: Autor

A Fig. 20 mostra os ensaios eletroquímicos para a calcopirita maciça para a solução A contendo 200 mmol L^{-1} de íons ferrosos. A Fig. 20A mostrou que o E_{OCP} aumentou continuamente com o tempo. Esse comportamento foi diferente do observado na Fig. 19A. Os resultados de E_{OCP} indicam que a adição de $Fe(II)$ em solução pode influenciar no ataque químico à superfície da calcopirita, e que parte desses íons pode se converter em íons $Fe(III)$ na presença de oxigênio.

Os diagramas de Nyquist em função do tempo em solução, Fig. 20B, mostram que em todos os tempos aumentou a amplitude do arco capacitivo. Os pontos em baixa frequência mostram um comportamento linear com um pequeno aumento dos

valores de $-Z_{imag}$. Em comparação com os resultados obtidos em solução A do meio T&K há uma diminuição dos valores de Z_{real} , indicando que a presença de Fe(II) em solução diminui a resistência do sistema eletroquímico, o que poderia acelerar a dissolução da calcopirita. De acordo com esse pensamento, o principal papel dos íons Fe(II) em solução é fornecer elétrons para a banda de condução, diminuindo o caráter semicondutor da calcopirita e facilitando a dissolução mineral. O diagrama de Bode, Fig. 20C, mostra uma constante de tempo definida em média frequência. Em relação ao ensaio da Fig. 19C, houve um deslocamento dessa constante de tempo para mais alta frequência e com um ângulo de fase máximo mais negativo. Esse comportamento reforça a ideia de que a adição de íons ferrosos em solução não modifica o processo eletroquímico como um todo, mas é capaz de acelerar o processo de dissolução da calcopirita.

Figura 20 - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L^{-1} de Fe(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$.



Fonte: Autor

Para reforçar essa ideia, as análises da solução por AAS, após os ensaios eletroquímicos, mostraram que houve um aumento nas concentrações de 2,60 e $0,27 \text{ mmol L}^{-1}$, para ferro total e cobre, respectivamente, mostrando que a presença de Fe(II) acelera o processo de dissolução da calcopirita. Provavelmente os íons ferrosos são capazes de ao se aproximar da superfície da calcopirita (adsorção) facilitar a redução da calcopirita a Cu_2S (calcocita), conforme propôs (HIROYOSHI et al., 2000).

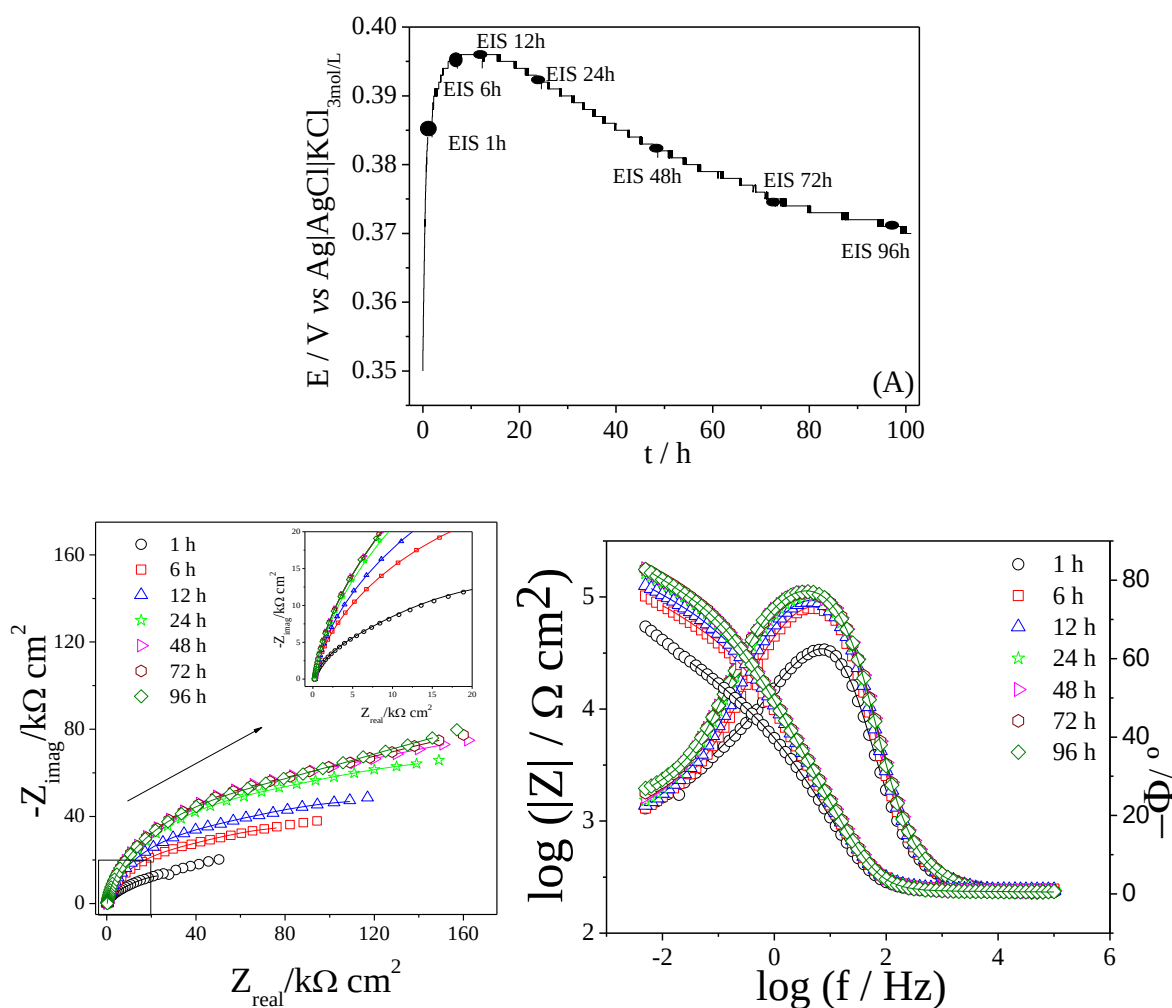
Foram realizados ensaios de E_{OCP} e EIS com adição de Cu(II) em solução. Para esse íon foram escolhidas duas concentrações, 100 e 20 mmol L^{-1} . As diferentes

quantidades de Cu(II) em solução não influenciaram significativamente no comportamento do sistema eletroquímico que foi acompanhado por ≈ 100 h de experimento (Fig. 21). O monitoramento do E_{OCP} mostra um aumento significativo do potencial em tempos curtos, com a estabilização do potencial próximo a 10 h de experimento e ligeira diminuição com o tempo.

Os ensaios de EIS, para o diagrama de Nyquist, Fig. 21B, mostram em todos os ensaios um arco capacitivo incompleto ligeiramente diferente do observado na Fig. 20. Esse resultado indica que a presença de íons Cu(II) influi diferentemente na resposta de impedância da calcopirita, em comparação com a resposta na presença de Fe(II), sugerindo que ocorrem diferentes processos na presença dos diferentes íons metálicos em solução. Comparando os diagramas de Nyquist com Fe(II) em solução observa-se que os valores de Z_{real} são menores, em cerca de uma ordem de grandeza em relação aos ensaios com Cu(II).

No diagrama de Bode - ângulo de fase, Fig. 21C, em todos os ensaios foi observado uma constante de tempo em média frequência, característica desse sistema eletroquímico. Entretanto, os ângulos máximos na presença de Cu(II) em solução variaram entre -65 e -80 graus com o decorrer do tempo, indicando um comportamento mais capacitivo em relação à presença de Fe(II) e essa constante aparece deslocada para regiões de mais baixa frequência em relação aos ensaios na presença de Fe(II). Esse resultado indica que o processo de dissolução da calcopirita com íons cúpricos pode ser mais lento, sugerindo que a adição de íons Cu(II) apenas pode não ser tão efetiva na dissolução da calcopirita. Na interpretação de Hiroyoshi et al. (2004) há a formação de uma "camada passiva" sobre a calcopirita na ausência de íons cúpricos e ferrosos na solução, a qual não é formada na presença desses íons em solução. No entanto, os autores não explicaram e não caracterizam a natureza dessa camada (HIROYOSHI et al., 2004).

Figura 21 - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 20 mmol L⁻¹ de Cu(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$.



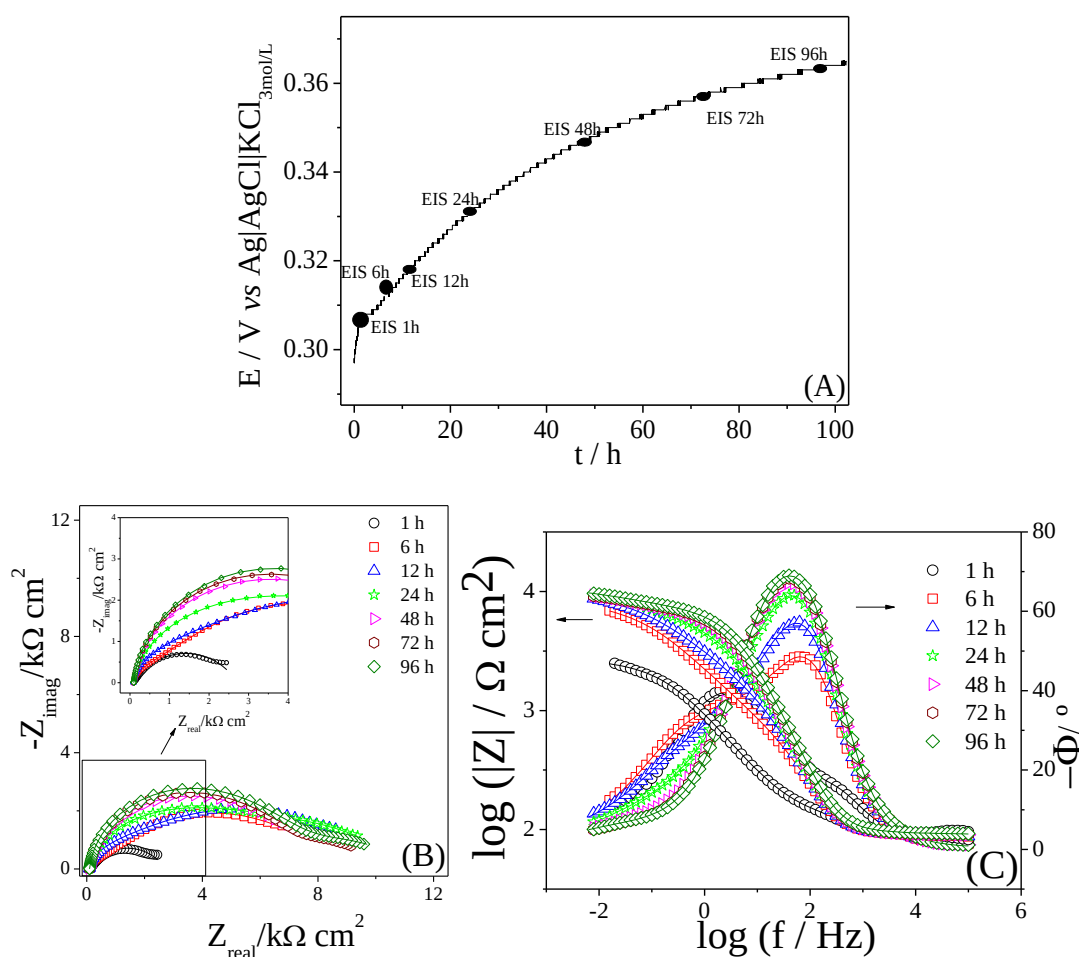
Fonte: Autor

Assim como foi feito nos ensaios de E_{OCP} e EIS com eletrodo de pasta de carbono com calcopirita com adição de íons de Fe(II) e Cu(II) em solução, foram feitos ensaios eletroquímicos semelhantes para o eletrodo maciço de calcopirita. A Fig. 22 mostra esses resultados com adição de 200 mmol L⁻¹ de Fe(II) + 20 mmol L⁻¹ de Cu(II). O monitoramento de E_{OCP} por ~100 h mostrou que inicialmente o potencial medido foi de aproximadamente +0,30 V/E_{ref} e teve um aumento gradativo com o decorrer do tempo até próximo de +0,36 V/E_{ref}, indicando uma atividade eletroquímica contínua na superfície da calcopirita.

Os resultados de EIS, Figs. 22B e 22C mostram uma diminuição acentuada nos valores de impedância para essa condição experimental. No diagrama de Nyquist,

Fig. 22B, foi observado para primeira hora de ensaio, o arco capacitivo próximo a $2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ e a indicação de uma nova constante de tempo em baixa frequência. Nos demais tempos de imersão houve um aumento dos arcos capacitivos, completando o arco ao redor de $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ em todos os tempos de imersão, não ocorrendo variação significativa dos valores de Z_{real} com o aumento de tempo de imersão. Em comparação com os ensaios de EIS anteriores, nessa condição experimental houve uma diminuição nos valores de impedância, indicando que essa condição pode aumentar a dissolução da calcopirita como ocorreu com o EPC.

Figura 22 - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L^{-1} de Fe(II) + 20 mmol L^{-1} de Cu(II) : (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$.



Fonte: Autor

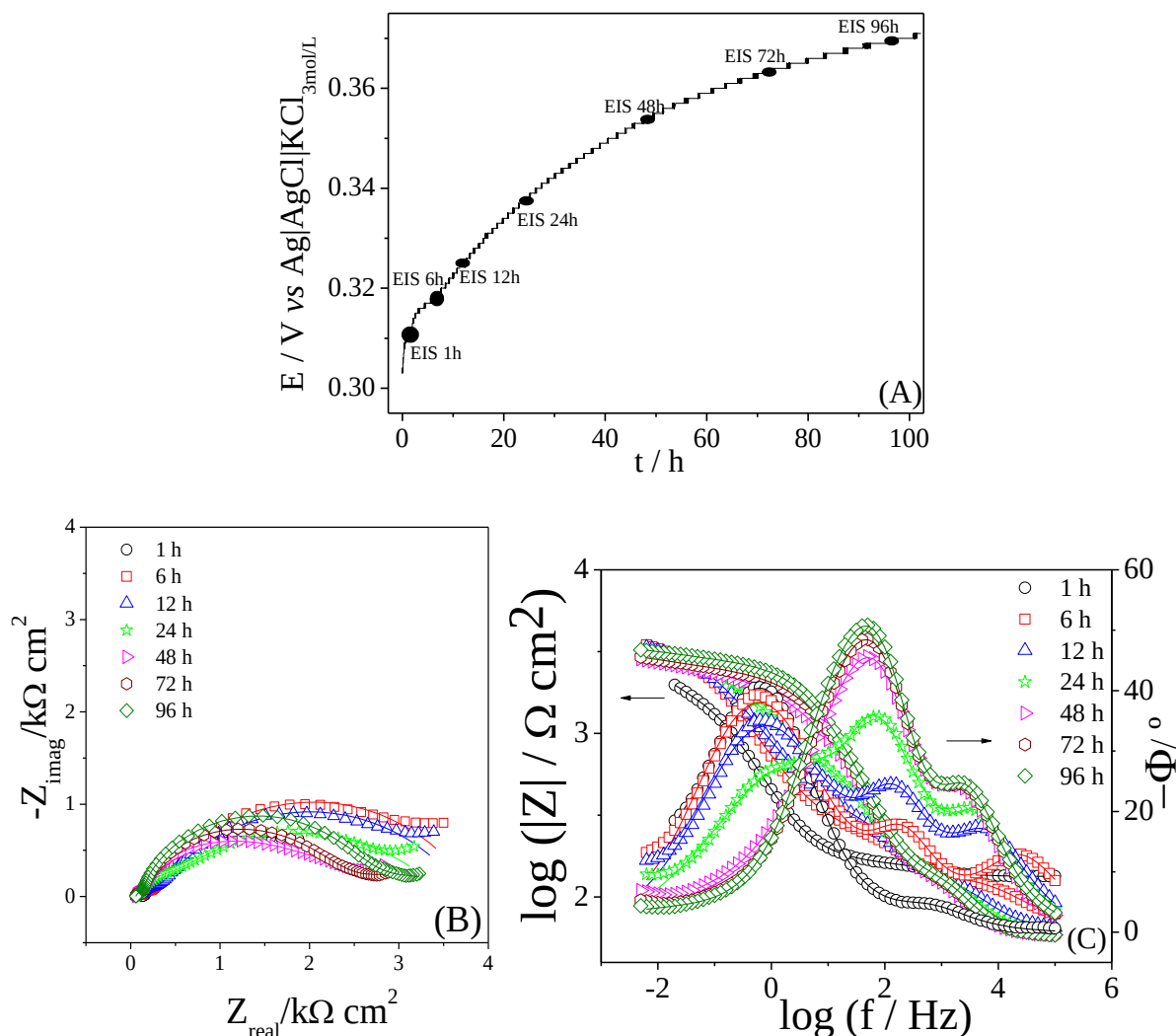
O diagrama de Bode, Fig. 22C, mostra que há mais de um processo envolvido na dissolução da calcopirita. Na primeira hora de ensaio, no diagrama de ângulo de

fase, é possível observar uma pequena constante de tempo em alta frequência (ao redor de 1 kHz) com um ângulo máximo de aproximadamente -20° , indicando que na presença de Fe(II) e Cu(II) em solução há um processo que acontece rapidamente na superfície da calcopirita em tempos curtos de imersão. Para 6 h de ensaio, essa constante de tempo parece ter se sobreposto à constante de tempo em média-alta frequência (100 Hz) com ângulo de fase máximo para $\sim -50^\circ$. Nesse tempo de imersão foi observado um ombro largo em menor frequência, com valor máximo próximo a -30° , indicando que há mais de um processo envolvido na dissolução da calcopirita. Nos demais tempos de imersão foi observado que há um aumento dos máximos dos ângulos em média frequência e a diminuição contínua da constante de tempo em baixa frequência, até ser imperceptível com 24 horas de imersão. Com tempos superiores a 24 h de imersão em solução não foi observado nenhum ombro em baixa frequência, sendo bem definida a constante de tempo em média frequência, indicando um comportamento semelhante em todos os demais ensaios até 96 horas.

Comparando os ensaios de E_{OCP} e EIS com adição de íons Fe(II) e Cu(II) em solução observa-se que o sistema eletroquímico diminui sua impedância total. Isso indica que a presença dos íons metálicos em solução resulta num sinergismo que pode ser benéfico à dissolução da calcopirita. Para comprovar essa eficiência foram feitas medidas de E_{OCP} e EIS com adição de 200 mmol L^{-1} de Fe(II) e 100 mmol L^{-1} de Cu(II) ao eletrólito, (Fig. 23).

Para as medidas de E_{OCP} , Fig. 23A, foi observado um comportamento muito semelhante ao apresentado na Fig. 22A, ocorrendo um aumento contínuo do potencial no decorrer do tempo de imersão ($+0,305$ a $+0,370 \text{ V}/E_{ref}$), semelhante ao observado na Fig. 21A. A Fig. 23B mostra em todos os tempos de imersão apenas um arco capacitivo complexo, sem variação significativa nos diferentes tempos de experimento. Esse comportamento foi diferente em relação aos demais ensaios eletroquímicos para o eletrodo maciço de calcopirita. Em todas as condições estudadas era observado um aumento dos arcos capacitivos com o aumento do tempo de imersão. Outro ponto importante é que os valores de Z_{real} para essa condição experimental foram inferiores em relação aos demais testes realizados, indicando que a presença de íons Fe(II) e Cu(II) em solução em determinadas concentrações ajuda a diminuir significativamente a impedância do sistema eletroquímico, e como consequência pode resultar em maior dissolução da calcopirita.

Figura 23 - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II) + 100 mmol L⁻¹ de Cu(II): (A) Variação do E_{OCP} com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs. $\log (f)$.



Fonte: Autor

O diagrama de Bode ângulo de fase, Fig. 23C, mostra em todos os tempos de imersão pelo menos duas constantes de tempo e o processo de eletrodo vai se modificando com o decorrer do tempo. Com 1 h de experimento observa-se uma pequena constante de tempo em alta frequência, com ângulo máximo ao redor de -10° , seguida de outra constante de tempo em média frequência, com valor próximo de -50° . Nos tempos experimentais seguintes é observada mais uma constante de tempo, sendo assim, tendo um processo que ocorre em alta frequência, um processo em média frequência, e um em baixa frequência, com valor de ângulo de fase entre -20 e -40° . Com o passar do tempo de imersão as constantes de tempos em alta e

baixa frequência vão se deslocando para a região de média frequência, e como consequência também vão diminuindo os seus ângulos máximos. Enquanto isso, a constante de tempo em média frequência, característica do processo eletroquímico da calcopirita, foi aumentando seu ângulo de fase máximo com o tempo de imersão.

Apesar de ser claro que há alguns processos que ocorrem na superfície da calcopirita na presença de íons $\text{Fe(II)} + \text{Cu(II)}$ em solução, a impedância total do sistema foi a menor, indicando que essa condição experimental pode ser mais apropriada à dissolução da calcopirita. Para reforçar esse resultado foram feitas análises de Cu e Fe total em solução por AAS após os ensaios eletroquímicos, lembrando que pode haver maior dificuldade na análise usando altas concentrações iniciais desses íons. As análises mostraram que para a condição da Fig. 22, o aumento das concentrações foram de 1,2 e 2,1 mmol L^{-1} , para cobre e ferro total, respectivamente. Já para o ensaio da Fig. 23, na presença de 200 mmol L^{-1} de Fe(II) e 100 mmol L^{-1} de Cu(II) a variação das quantidades encontradas foram de 1,8 mmol L^{-1} para cobre e 3,7 mmol L^{-1} para o Fe total. Estes resultados mostram que a adição de Fe(II) e Cu(II) em solução acelera o processo de dissolução da calcopirita, e que em certas quantidades de cada íon esse processo produzirá contínua dissolução mineral.

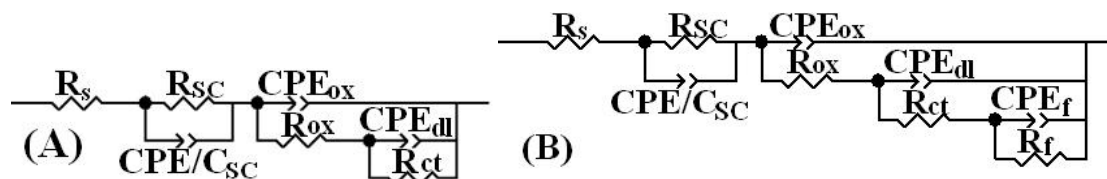
Para buscar a compreensão dos processos envolvidos na dissolução mineral do eletrodo maciço e a análise quantitativa nos ensaios de EIS foram realizados os ajustes dos diagramas de impedância por circuito elétrico equivalente (CEE). Esse tipo de análise fornece dados de forma quantitativa e evidencia os processos que ocorrem na interfase estudada. A análise quantitativa dos dados de EIS foi realizada para todas as amostras usando dois CEEs: o primeiro, Fig. 24A, com um subcircuito em série $[\text{CPE/C} // \text{R}]$ e com dois subcircuitos em cascata $[\text{CPE} // \text{R}]$ e o segundo, Fig. 24B, tem a adição de um subcircuito em cascata $[\text{CPE} // \text{R}]$. Em ambos os CEEs, R_s é a contribuição da resistência da solução; o subcircuito em série foi relacionado ao comportamento capacitivo e resistivo da região de carga espacial entre a superfície e o *bulk* da calcopirita, que será justificado posteriormente, e foi usado anteriormente (GHAHREMANINEZHAD; ASSELIN; DIXON, 2010). Os subcircuitos em cascata foram associados respectivamente com a resposta da reação de transferência de carga (oxidação da calcopirita e/ou seus produtos) e difusão de espécies dissolvidas, ou a resposta da camada de óxidos/sulfetos na superfície. Os valores dos parâmetros

de cada componente são apresentados nas próximas tabelas. A coerência entre os parâmetros do circuito equivalente e a natureza físico-química dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo, a porcentagem de erros menores associados a cada parâmetro e os valores de χ^2 em torno de 10^{-3} a 10^{-4} indicam que esses circuitos elétricos equivalentes podem representar a interface eletrodo/solução.

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

O primeiro subcircuito em cascata do CEE foi atribuído aos óxidos pelos valores que deram de CPE_{ox-T} e R_{ox} que são característicos de camadas finas e que apresentam baixas resistências, o segundo subcircuito está associado à transferência de carga pelo fato de apresentar capacitâncias previstas para a dupla camada elétrica e elevadas resistências. O último subcircuito em cascata, apresentado no CEE da Fig. 24B é atribuído à formação de um filme ou a influência dos íons presente na superfície da calcopirita que aparece com a presença de cobre em solução.

Figura 24 - Circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajustar os diagramas de EIS da calcopirita maciça: (A) para todas as amostras analisadas, exceto (B) contendo 100 mmol L⁻¹ de Cu, em solução A do meio T&K.



Fonte: Autor

Os resultados dos ajustes dos dados de EIS da Fig. 19 estão na Tabela 5. De acordo com a componente responsável pela resposta do comportamento semicondutor da calcopirita foi observado um aumento contínuo nos valores de R_{sc} (27 a 122 k Ω cm²) com o tempo do experimento. Em relação a resistência de óxidos ou filmes (R_{ox}) não houve variação significativa em valores, isso demonstra que a resposta de possíveis filmes finos formados na superfície do eletrodo não são capazes de bloquear ou impedir a dissolução da calcopirita.

Em relação aos dados de capacitância (CPE ou C) a tabela 5 mostra um aumento constante dos valores de CPE_{sc} e um decaimento nos valores de n_1 com o passar do tempo, reforçando que a principal resposta para a lenta dissolução da calcopirita em meio ácido pode estar associada à resposta semicondutora do mineral. Em relação aos componentes sobre espécies formadas e capacitância da dupla camada elétrica os valores foram diminuindo com o tempo.

Esses dados sugerem que nenhum filme que possa ter sido formado é capaz de impedir a dissolução mineral, uma vez que não se observa uma resposta de bloqueio da superfície, como valores de resistências muito altas. Sendo assim, os valores de R_{sc} e CPE_{sc} indicam aumento da resistência relacionada à camada de carga espacial com o tempo. Essa resposta indica que o eletrodo se comporta realmente como um semicondutor. Assim, sugere-se que a cinética lenta da lixiviação da calcopirita pode ser atribuída ao comportamento semicondutor do tipo n do mineral. Para o semicondutor existe um excesso de densidade de carga em uma região do interior do mineral até sua superfície. A densidade de carga excessiva na superfície sólida (região espacial de distribuição de carga) resulta em uma “curvatura das bandas” na interface mineral/ar ou solução, e essa característica modifica a estrutura do material (CRUNDWELL, 1988, 2015, 2021). Esses resultados são consistentes

com propostas anteriores (CRUNDWELL, 2015; GHahremaninezhad; ASSELIN; DIXON, 2010).

Tabela 5 - Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K. Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Condição - Branco							
Tempo / h Componente	1 h	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h	96 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	297 (0,1)	301 (0,1)	306 (0,1)	311 (0,1)	312 (0,1)	311 (0,1)	309 (0,1)
$R_{sc} / k\Omega \text{ cm}^2$	27 (1,8)	39 (5,1)	47 (8,5)	57 (19)	68 (27)	64 (30)	122 (84)
$CPE_{sc-T} / \mu F \text{ cm}^{-2}$ $s^{(n1-1)}$	243 (3,8)	304 (4,9)	379 (5,2)	432 (7,4)	466 (7,2)	459 (9,1)	489 (11)
n1	0,64 (0,6)	0,61 (0,8)	0,58 (1,0)	0,56 (1,5)	0,56 (1,4)	0,56 (1,8)	0,54 (2,2)
$C_{ox} / \mu F \text{ cm}^{-2}$	14 (1,4)	11 (1,0)	11 (1,0)	10 (1,1)	10 (1,1)	10 (1,3)	10 (1,5)
$R_{ox} / k\Omega \text{ cm}^2$	3,5 (12)	6,0 (8,7)	5,3 (11)	6,1 (9,7)	5,3 (10)	5,2 (13)	5,5 (13)
$CPE_{dl} / \mu F \text{ cm}^{-2}$ $s^{(n2-1)}$	37 (5,0)	20 (2,9)	17 (2,4)	16 (2,1)	15 (1,7)	15 (1,9)	16 (2,2)
n2	0,58 (5,1)	0,59 (2,5)	0,57 (1,8)	0,58 (1,7)	0,57 (1,3)	0,56 (1,6)	0,56 (1,8)
$R_{ct} / k\Omega \text{ cm}^2$	10 (8,2)	27 (4,4)	39 (3,3)	47 (3,2)	53 (2,6)	55 (3,2)	57 (3,6)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,2	0,1	0,09	0,1	0,08	0,1	0,1

Fonte: Autor

Os resultados dos ajustes de CEE para a amostra contendo 100 mmol L^{-1} de Cu(II) estão na tabela 6. Nessa condição experimental foi adicionado mais um subcircuito em cascata (Fig. 24B). O ajuste para o subconjunto referente ao comportamento semicondutor (R_{sc}) da calcopirita mostra um valor inicial de $46 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ seguido de uma diminuição e se mantém constante até o final do monitoramento ao redor de $35 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, indicando uma alteração da interfase eletrodo/solução com a adição de íons cobre(II) em solução. Em relação ao componente R_{ox} houve uma diminuição de uma ordem de grandeza em todos os tempos de imersão, indicando uma superfície mais ativa e mais susceptível a lixiviação. A adição de mais um subcomponente foi atribuída à resposta de formação de um filme ou ação dos íons na superfície mineral com a presença do cobre em

solução. Os resultados mostraram que os valores variaram de 5,3 a 27 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ inicialmente e se estabilizaram em torno de 12 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ao final do experimento.

Em comparação com os resultados da Tabela 5 houve uma diminuição nos valores de resistência, mostrando, possivelmente, uma maior susceptibilidade à dissolução mineral na presença de cobre. Esse comportamento pode ser atribuído a uma superfície mais ativa com adição de cobre a solução que facilita a transferência de carga. Os dados de capacitância, de modo geral, mostraram um aumento quando comparados com a condição sem adição de íons em solução, o que é esperado com o decaimento da resistência dos subcircuito.

Para a amostra contendo 200 mmol L^{-1} de Fe(II) os resultados dos ajustes dos diagramas de EIS da Fig. 20 estão presentes na Tabela 7, o ajuste utilizado para essa condição experimental foi o circuito da Fig. 24A. Os resultados para o componente do comportamento semicondutor mostraram queda de uma ordem de grandeza nos valores de resistência em relação à condição contendo apenas cobre em solução. Com o decorrer do tempo de imersão os valores de R_{sc} aumentaram gradativamente, alcançando 21 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ após 96 h de imersão. Mesmo assim os valores foram bem inferiores aos obtidos em solução A (branco) e na presença de cobre. Esse comportamento indica que o ferro(II) é capaz de fornecer elétrons para a superfície da calcopirita, diminuindo o comportamento da resistência da camada espacial do mineral, e conseqüentemente, uma maior facilidade para a dissolução da calcopirita.

Em relação aos demais componentes referentes aos valores de resistência foi observado um aumento gradativo com o decorrer do tempo de imersão. Esse comportamento semelhante dos componentes em cascata do CEE mostra que a adição de Fe não contribui para diminuir as resistências dos óxidos/filmes da superfície do mineral, tão pouco a resistência da transferência de carga. Sendo assim, a principal ação do ferro no sistema eletroquímico é fornecer elétrons na superfície do mineral e diminuir o comportamento semicondutor do mineral. Verifica-se também que não houve variação significativa entre os valores de n ($\sim 0,5$) com o tempo de imersão, já para a resposta dos óxidos/filmes formados na superfície do mineral, os valores de n foram próximos a 1, indicando um comportamento de superfície mais compacta e homogênea com resposta próxima a um capacitor ideal.

Tabela 6 - Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 100 mmol L⁻¹ de Cu(II). Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

100 mmol L⁻¹ Cu - maciço							
Tempo / h	1 h	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h	96 h
Componente							
R_s / Ω cm²	92 (0,3)	52 (34)	52 (34)	73 (3,7)	78 (0,8)	73 (1,2)	73 (0,8)
R_{sc} / kΩ cm²	46 (3,0)	28 (23)	35 (22)	36 (11)	35 (8,6)	35 (8,0)	39 (17)
CPE_{sc-T} / μF cm⁻² s⁽ⁿ³⁻¹⁾	262 (5,2)	1600 (40)	1081 (22)	854 (10)	898 (10)	880 (8,0)	1028 (12)
n3	0,65 (1,4)	0,87 (9,0)	0,78 (9,6)	0,68 (3,5)	0,70 (3,3)	0,68 (2,3)	0,68 (4,0)
CPE_{ox-T} / μF cm⁻² s⁽ⁿ¹⁻¹⁾	9,3 (14)	3,6 (21)	6,5 (13)	6,0 (11)	3,5 (6,9)	6,1 (6,4)	4,5 (7,0)
n1	0,97 (2,3)	0,47 (3,2)	0,46 (5,0)	0,56 (2,3)	0,66 (1,0)	0,60 (1,1)	0,66 (1,0)
R_{ox} / Ω cm²	294 (15)	106 (11)	131 (14)	110 (3,0)	103 (1,1)	108 (1,1)	106 (1,1)
CPE_{dl} / μF cm⁻² s⁽ⁿ²⁻¹⁾	121 (5,8)	10 (1,3)	9,4 (1,4)	7,8 (1,1)	8,6 (1,0)	7,3 (1,2)	7,3 (1,4)
n2	0,60 (30)	0,90 (0,2)	0,91 (0,3)	0,93 (0,3)	0,91 (0,2)	0,92 (0,2)	0,92 (0,3)
R_{ct} / kΩ cm²	1,4 (13)	2,2 (1,6)	3,1 (2,6)	5,0 (3,0)	4,5 (1,3)	7,2 (1,2)	8,0 (1,4)
CPE_f / μF cm⁻² s⁽ⁿ⁴⁻¹⁾	151 (8,6)	100 (2,4)	98 (4,3)	92 (1,2)	196 (2,0)	202 (1,8)	215 (2,3)
n4	0,69 (4,0)	0,58 (0,6)	0,59 (0,7)	0,59 (1,2)	0,63 (1,0)	0,64 (1,5)	0,62 (2,1)
R_f / kΩ cm²	5,3 (13)	27 (9,0)	24 (9,6)	23 (3,3)	11 (4,1)	12 (5,1)	13 (7,5)
χ² / 10⁻³	0,08	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03

Fonte: Autor

Tabela 7 – Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II). Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

200 mmol L⁻¹ Fe – maciço							
Tempo / h Componente	1 h	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h	96 h
R_s / Ω cm²	95 (0,2)	95 (0,1)	95 (0,1)	95 (0,1)	96 (0,1)	95 (0,1)	95 (0,1)
R_{sc} / kΩ cm²	1,6 (5,8)	4,4 (6,6)	6,7 (4,0)	9,9 (3,9)	14 (3,7)	18 (2,7)	21 (2,7)
CPE_{sc}-T / μF cm⁻² s⁽ⁿ³⁻¹⁾	1719 (8,0)	1575 (3,5)	1266 (2,2)	963 (2,0)	761 (1,8)	669 (1,3)	642 (1,1)
n3	0,48 (2,0)	0,48 (1,0)	0,48 (0,7)	0,50 (0,6)	0,52 (0,5)	0,53 (0,4)	0,53 (0,4)
CPE_{ox}-T / μF cm⁻² s⁽ⁿ¹⁻¹⁾	14 (4,5)	11 (2,3)	9,9 (2,2)	9,0 (1,9)	8,4 (2,6)	7,6 (3,2)	7,0 (3,9)
n1	0,95 (0,7)	0,97 (0,4)	0,98 (0,3)	1,0 (0,3)	1,0 (0,4)	1,0 (0,5)	1,0 (0,6)
R_{ox} / Ω cm²	1672 (12)	2485 (6,1)	2919 (6,1)	3136 (5,9)	2942 (9,3)	2318 (12)	1813 (14)
CPE_{dl} / μF cm⁻² s⁽ⁿ²⁻¹⁾	36 (14)	21 (3,6)	19 (3,2)	17 (2,3)	16 (3,0)	14 (2,6)	13 (1,9)
n2	0,72 (3,7)	0,73 (1,2)	0,73 (1,1)	0,70 (0,9)	0,66 (1,0)	0,65 (0,9)	0,65 (1,1)
R_{ct} / kΩ cm²	1,4 (15)	3,8 (4,3)	5,2 (3,7)	7,4 (2,7)	9,4 (3,2)	11 (2,7)	11 (2,3)
χ² / 10⁻³	0,08	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03

Fonte: Autor

Em relação ao componente responsável pela transferência de carga e carregamento da dupla camada elétrica os valores de n foram entre 0,65 e 0,73, mostrando uma distribuição heterogênea de capacitâncias. Os valores dos componentes CPE-Ts diminuem com o aumento dos valores de resistência e com o

tempo de imersão. Os principais resultados com os estudos apenas contendo Ferro ou Cobre mostraram que a adição de cobre ao sistema eletroquímico diminui a resistência nos subcircuito em cascata e o aparecimento de um constante de tempo em alta frequência. Já para adição de íons ferro(II) a principal contribuição está relacionada a parte em série dos CEE que é atribuído ao comportamento semicondutor da calcopirita, obtendo valores menores de resistência e capacitância, e conseqüentemente, o que parece facilitar a dissolução do mineral.

Com a adição de ambos os íons em solução era esperado um sinergismo desses comportamentos. Os resultados dos ajustes dos diagramas de EIS, Fig. 23, na presença de 200 mmol L^{-1} de Fe(II) + 100 mmol L^{-1} de Cu(II) estão na tabela 8. O primeiro fato importante a ser destacado é que para essa condição experimental foram utilizados os dois CEEs da Fig 24, sendo que o circuito da Fig 24A foi usado até 24 h de imersão, enquanto o circuito da Fig. 24B foi utilizado nos tempos superiores a 24 h de imersão.

Em relação ao componente que corresponde ao comportamento semicondutor do mineral foi observado que em todos os tempos de imersão os valores de R_{sc} não foram superiores a $\approx 3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, menor do que todas as demais condições. Também foi observado um aumento inicial até 24 h, seguido de uma queda até o final do experimento. Essa resposta pode ser associada a evolução dos CEEs utilizados para explicar os ajustes nessa condição experimental, ou seja, o comportamento responsável pela resposta de filme contendo espécies de cobre na superfície mineral começa a ser evidente com 24 h de imersão em solução.

Em relação aos componentes do CEE em cascata foi observado um decaimento de todas as resistências em comparação as demais condições, reforçando a ideia de que esses dois tipos de íons em solução aceleram o processo de dissolução mineral, e contribuem para a extração de cobre e ferro do mineral. Isso pode ser confirmado nos dados de absorção atômica, que mostraram maior extração de cobre e ferro após 100 h de contato com a solução ácida.

Tabela 8 – Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L⁻¹ de Fe(II) + 100 mmol L⁻¹ de Cu(II). Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

200 mM Fe + 100 mM Cu – maciço							
Tempo / h Componente	1 h	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h	96 h
R_s / Ω cm²	133 (0,1)	70 (2,1)	62 (0,9)	59 (0,7)	57 (0,3)	56 (0,4)	57 (0,4)
R_{sc} / kΩ cm²	0,5 (11)	3,6 (0,8)	3,5 (0,9)	3,3 (1,3)	1,0 (5,0)	1,5 (4,7)	1,2 (3,3)
CPE_{sc-T} / μF cm⁻² s⁽ⁿ³⁻¹⁾	2653 (18)	479 (0,6)	407 (0,6)	290 (1,3)	2439 (22)	3426 (6,1)	2602 (6,7)
n3	1,0 (4,3)	0,65 (0,6)	0,61 (0,7)	0,51 (1,2)	0,41 (4,0)	0,39 (2,2)	0,40 (2,2)
CPE_{ox-T} / μF cm⁻² s⁽ⁿ¹⁻¹⁾	63 (12)	2,5 (38)	5,0 (26)	1,2 (27)	3,6 (6,8)	3,1 (7,4)	2,9 (7,4)
n1	0,76 (1,8)	0,76 (4,6)	0,79 (3,0)	1,0 (3,1)	0,89 (1,0)	0,89 (1,0)	0,89 (1,0)
R_{ox} / Ω cm²	33 (2,3)	63 (5,4)	72 (5,0)	34 (9,4)	93 (3,9)	96 (3,0)	95 (3,0)
CPE_{dl} / mF cm⁻² s⁽ⁿ²⁻¹⁾	629 (1,3)	28 (17)	28 (16)	29 (12)	6,8 (16)	7,1 (9,1)	7,4 (5,2)
n2	0,73 (0,2)	0,87 (3,2)	0,88 (3,1)	1,0 (3,1)	0,99 (1,8)	0,98 (1,1)	0,97 (0,6)
R_{ct} / kΩ cm²	1,8 (1,6)	0,1 (4,6)	0,1 (5,1)	0,1 (9,9)	0,3 (28)	0,5 (11)	0,8 (5,3)
CPE_f / μF cm⁻² s⁽ⁿ⁴⁻¹⁾					130 (5,3)	77 (4,0)	64 (2,7)
n4					0,50 (3,1)	0,57 (1,1)	0,64 (1,3)
R_f / kΩ cm²					1,8 (8,5)	1,7 (3,9)	1,7 (3,3)
χ² / 10⁻³	0,08	0,7	0,5	0,4	0,01	0,02	0,02

Fonte: Autor

Os valores de capacitância diminuem enquanto aumentam os valores da resistência, e isso foi observado em todos os componentes de CPE-Ts, havendo um decaimento gradativo nos valores de capacitância com o decorrer do tempo de imersão. Em relação a adição de um subcircuito em cascata em tempos superiores a 24 h de imersão foi notado anteriormente para os dados contendo 100 mmol L^{-1} de Cu(II) em solução, Tabela 6.

Esse comportamento foi observado na resposta dos dados EIS principalmente em alta frequência nos diagrama de Bode, indicando que os diferentes íons em solução têm influências diferentes no processo eletroquímico para a dissolução da calcopirita. Enquanto o ferro parece influir fortemente na resposta semicondutora da calcopirita o cobre pode estar relacionado à formação de um filme de espécies contendo cobre na superfície do mineral. Essa resposta é observada em alta frequência dos diagramas de Bode com a presença de cobre em solução, com o aparecimento de mais uma constante de tempo em alta frequência ($f > 10^3 \text{ Hz}$). Na presença de ambos os íons essa resposta atribuída ao cobre foi retardada, sendo observada após 48 h de imersão em solução.

De acordo com Crundwell (2015), o potencial até $+0,50 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ para a calcopirita existe uma camada de depleção espacial de carga do semicondutor tipo n, onde a corrente é bloqueada por falta de sobreposição dos níveis de energia do semicondutor (CRUNDWELL, 2015), o que requer um aumento do potencial para tornar a superfície ativa, e assim, ser possível dissolver o mineral. Nossos resultados parecem concordar com a proposição de Crundwell. Com a adição de ferro(II), há uma grande quantidade de elétrons disponíveis na superfície do mineral, e portanto, diminui a resistência da carga espacial. Para Ghahremaninezhad et al. (2010) nessa faixa de potencial até $E \geq 0,45 \text{ V/E}_{\text{ref}}$, há espécies como $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_y\text{S}_2$ que provavelmente são formadas e já foram propostas na literatura (GHAHREMANINEZHAD; ASSELIN; DIXON, 2010; HACKL et al., 1995), embora sua formação seja difícil de demonstrar.

O comportamento do semicondutor tem efeito na dissolução da calcopirita, mas é muito importante considerar que a dissolução preferencial dos metais sem a produção de espécies solúveis de enxofre torna cada vez mais difícil o acesso aos metais, exigindo difusão no estado sólido ou penetração de eletrólito através dos poros do mineral. Esse comportamento pode estar relacionado a uma camada de

metal empobrecida inicialmente formada, o que diminuiria a cinética de dissolução da calcopirita (MIKHLIN et al., 2017b, 2004; NASLUZOV et al., 2019). Nossos resultados apontam para uma combinação do modelo de semicondutor proposto por Crundwell e o modelo de formação de camada empobrecida de metal sugerido por Mikhlin et al. para explicar a lenta dissolução inicial da calcopirita.

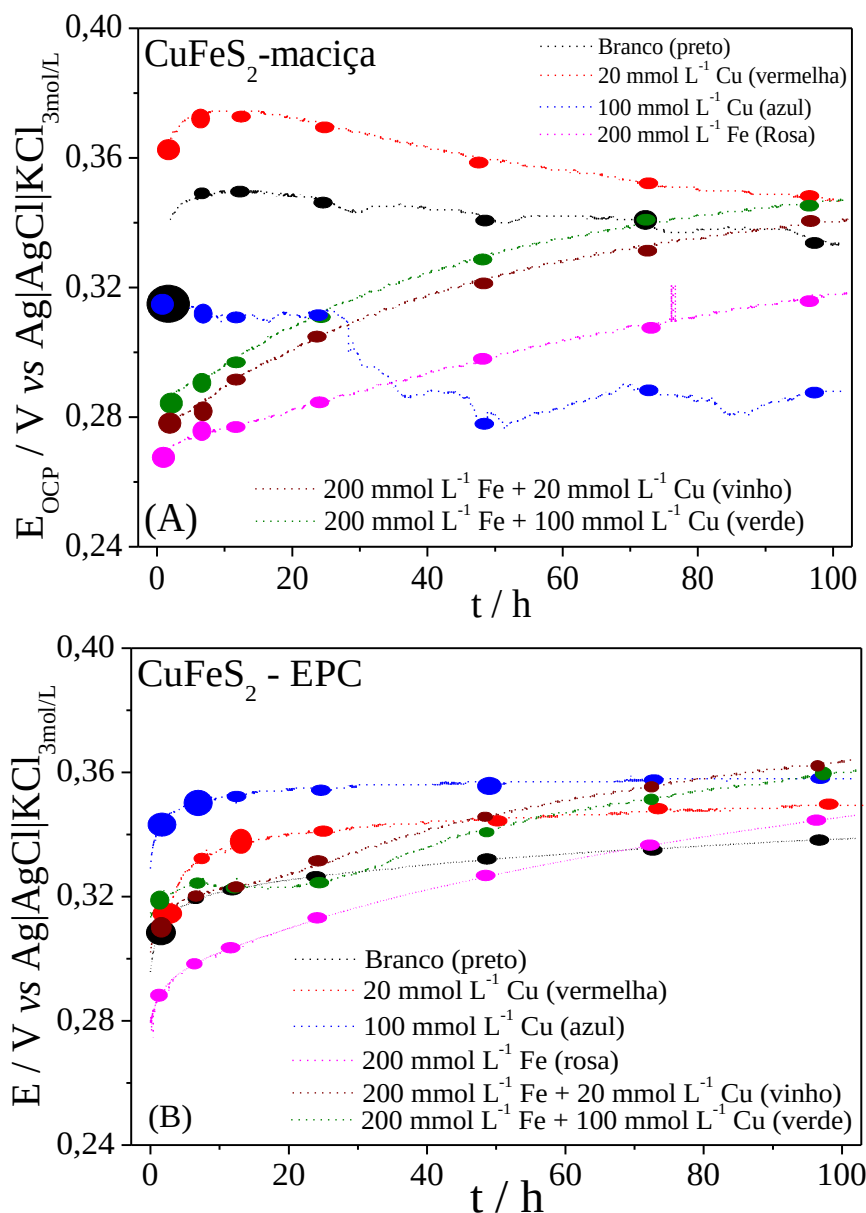
5.5 ESTUDO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO DA CALCOPIRITA

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos para a técnica de ruído eletroquímico (ENA) nas diferentes condições experimentais. Destaca-se que foram utilizados como eletrodos de trabalho a calcopirita na forma maciça e como EPC.

Antes da apresentação dos dados de ENA, foi realizado uma nota técnica publicada na revista *Eclética Química Journal* em que foi descrito o procedimento para gerar uma planilha pelo Excel® para realizar os cálculos de ENA. As maiores complicações para os tratamentos desse tipo de informação é a necessidade de pacotes de tratamento de dados separados a serem adquiridos das empresas que têm os potenciostato/galvanostato. Esses pacotes de tratamentos tem um elevado custo, sendo assim, uma dificuldade a mais para utilização dessa técnica eletroquímica. Então, o objetivo dessa nota técnica foi a criação de uma planilha de cálculos para o tratamento dos dados experimentais de ENA, com todo o passo a passo para o desenvolvimento dessa planilha. Como forma de certificação da planilha gerada pelo Excel® foram usados dados eletroquímicos que estão presentes nessa tese. Para maiores detalhes de como funciona a planilha buscar a publicação da nota técnica (BARROZO et al., 2020).

As condições experimentais estudadas nos ensaios de ruído eletroquímico foram semelhantes às utilizadas para os ensaios de EIS. Antes da obtenção dos dados de EIS foi monitorado o potencial de circuito aberto de cada condição experimental até a obtenção de uma estabilização, e assim, conseguir a aquisição dos dados de ruído eletroquímico. A Fig. 25 mostra o monitoramento de E_{OCP} de todas as condições experimentais estudadas para os eletrodos maciço e de pasta de carbono (EPC).

Figura 25 - Medidas de E_{OCP} em diferentes condições experimentais: (A) em calcopirita maciça e (B) eletrodo de pasta de carbono com o tempo até 100 h.



Fonte: Autor

Em relação ao eletrodo maciço os potenciais variaram entre 0,28 e 0,39 V/ E_{ref} para o período de 0 e 100 h de monitoramento nas diferentes condições experimentais. Já para os EPC essa variação ficou entre 0,28 e 0,36 V/ E_{ref} indicando que os valores de E_{OCP} não tiveram grande influência do tipo de eletrodo. Além disso, os resultados são semelhantes aos obtidos nos estudos de impedância eletroquímica, demonstrando uma coerência entre as técnicas. De modo geral, as condições contendo adição de cobre em solução obtiveram valores de potenciais mais elevados

em relação as demais condições, além disso, para as medidas com o EPC há sempre um aumento do E_{OCP} com o decorrer do tempo de imersão.

Para o eletrodo maciço, Fig. 25A, foi observado uma diminuição do E_{OCP} com adição de íons $Cu(II)$ no decorrer do tempo. Nas demais condições o comportamento foi de aumento contínuo do E_{OCP} , como observado para o monitoramento do E_{OCP} para o estudo de EIS, mostrando que esses dados são coerentes e ajudam a elucidar a interfase eletrodo/solução.

A obtenção das medidas de Ruído Eletroquímico (ENA) referem-se às flutuações do potencial e da corrente eletroquímicos que ocorrem durante o processo de corrosão/dissolução, sem interferência ou perturbação de um sinal elétrico externo. O ENA pode ser usado para monitorar diferentes processos eletroquímicos, como o tipo de corrosão, ou então, para obter rapidamente a taxa de corrosão/dissolução, o comportamento capacitivo, determinar se há um aumento/diminuição da ativação do sistema, bem como o efeito de adição de espécies químicas à solução. Na realização da medida de ENA, o potencial e a corrente são medidos simultaneamente, acoplando dois eletrodos de trabalho nominalmente semelhantes conectados por um amperímetro de resistência zero (ZRA), de modo que a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho seja zero, ou medindo em relação a um eletrodo de referência (BERTOCCI et al., 1997; COTTIS, 2001; MANSFELD; LEE, 1997).

A partir dos dados experimentais de ENA pode-se obter dados estatísticos que fornecem informações importantes sobre o sistema em estudo. A partir do desvio padrão do potencial e da corrente (Eq. 12) na medida de ENA se obtém o parâmetro R_n , denominado de resistência do ruído, que pode mostrar o início da dissolução do material. Para que se verifique esse comportamento, geralmente, há um decréscimo da variação do potencial e um aumento da variação da corrente (COTTIS, 2001; MANSFELD, 2003; MANSFELD; LEE, 1997).

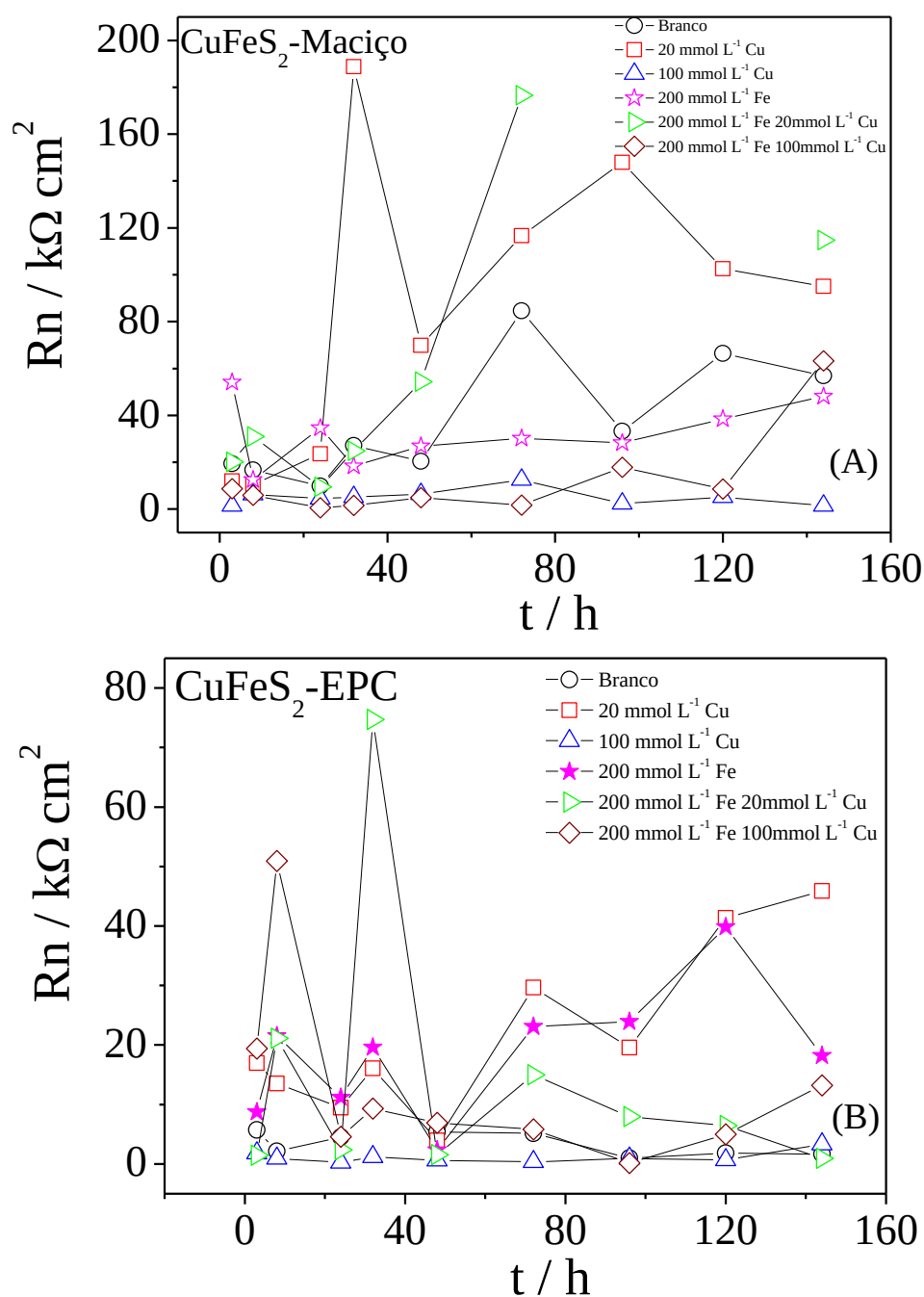
$$R_n = \frac{\sigma [V(t)]}{\sigma [I(t)]} \quad (\text{Eq. 12})$$

Os dados da resistência de ruído das diferentes condições e eletrodos estudados estão na Fig. 26. Para os eletrodos maciços (Fig. 26A) foi observado que houve grande variação dos valores obtidos nas condições sem adição de íons e forneceram os maiores valores de R_n . Esse comportamento pode ser explicado porque no decorrer do tempo de imersão da obtenção dos dados de ENA há uma

estabilização principalmente da corrente, sendo assim, os desvios padrões da corrente nessas condições experimentais foram muito baixos, na ordem entre 10^{-8} e 10^{-10} , adquirindo valores mais elevados de resistência de ruído. Esse comportamento mostra que para essas condições com elevada resistência há uma diminuição da ativação com o tempo de imersão, indicando uma menor atividade de dissolução do mineral.

Nas condições contendo 100 mmol L^{-1} de Cu, 200 mmol L^{-1} de Fe e 200 mmol L^{-1} Fe + 100 mmol L^{-1} Cu houve pequena variação nos valores de resistência de ruído com o decorrer do tempo, com valores no máximo de $40 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ao final do experimento. Para essas amostras esse comportamento indica que há atividade elevada com a presença dos íons em solução, indicando que mesmo após 144 h os valores de potencial e corrente são constantes em todo o tempo de imersão, sugerindo atividade contínua para a extração dos metais do mineral.

Figura 26 - Medidas de ENA em diferentes condições experimentais com adição de íons em solução A do meio T&K: (A) calcopirita maciça e (B) EPC com o tempo de até 144 h.



Fonte: Autor

Os resultados seguiram a mesma tendência para os eletrodos de pasta de carbono, sendo que os valores de R_n foram semelhantes, a exceção foi a condição contendo 200 mmol L⁻¹ Fe + 20 mmol L⁻¹ Cu para o EPC que forneceu valores baixos, bem diferentes dos obtidos para o eletrodo maciço. De modo geral, os valores de R_n para as amostras de EPC mantiveram resistências menores comparados aos

eletrodos maciços. Esse comportamento é esperado, pois na forma de pó a calcopirita tem partículas menores e maior contato com o eletrólito em relação ao eletrodo maciço, o que gera uma maior atividade do sistema eletroquímico, e consequentemente, resistências menores.

Apesar da forma de aquisição e obtenção dos resultados serem diferentes, comparando os dados de EIS e ENA observa-se que em ambos os casos os valores de resistência estão na mesma ordem de grandeza, demonstrando que a técnica de ENA pode ser utilizada em sistemas eletroquímicos contendo minerais, e fornece dados confiáveis. De acordo com Horta et al. (2009) com adição de íons Cl^- e Ag^+ ao sistema no estudo de biolixiviação com ENA foi observado que houve um aumento da corrente com a adição de Cl^- , indicando uma maior atividade e efeito benéfico para atividade microbiana. Além disso, nesse trabalho foi estudado a interação entre a bactéria-mineral, indicando que houve um sinergismo entre a bactéria e a adição dos íons ao sistema de biolixiviação (HORTA et al., 2009b). Em outro trabalho, Horta et al. (2009) fizeram estudos de ENA, mas na forma de admitância e observaram que houve um comportamento passivo da resposta eletroquímica, e a ação do cloreto com a adesão bacteriana gerou um estado ativado da superfície, mostrando valores de admitância em que há maior extração de metais do mineral (HORTA et al., 2009c).

Apesar dos resultados entre os trabalhos citados e os obtidos nessa tese não serem comparáveis, não há registros de trabalhos de ENA com minerais, além dos trabalhos do grupo de minerais do IQ-UNESP, indicando uma inovação nesse sentido. A contribuição da nota técnica facilita a expansão da utilização dessa técnica em estudos de diferentes aspectos envolvendo a corrosão de sistemas eletroquímicos.

Os ensaios de ruído eletroquímico também podem ser analisados no domínio da frequência. Para tal é necessário fazer cálculos estatísticos de transformada rápida de Fourier (FFT), para converter os dados experimentais em função do tempo para o domínio da frequência, e, portanto, investigar os fenômenos de dissolução da calcopirita por esse ponto de vista. Outro parâmetro que pode ser obtido a partir dos dados de ruído é o R_{sn} , denominado resistência do ruído espectral, que é definido por (MANSFELD et al., 1997; MANSFELD; LEE, 1997):

$$R_{sn} = \bar{X} \sqrt{\left[\frac{VPSD(f)}{IPSD(f)} \right]} \quad \text{Eq. 13}$$

Este parâmetro pode mostrar a variação da resistência do processo eletroquímico no domínio da frequência, e pode indicar se há uma dissolução do material por meio dos valores de resistência do ruído espectral.

O último parâmetro estatístico que pode ser obtido a partir dos dados de ENA é a resistência do ruído espectral para frequência tendendo a zero, R°_{sn} , sendo definido como o limite DC do ruído espectral em função da frequência (RITTER; HUET; COTTIS, 2012):

$$R^{\circ}_{sn} = \lim_{f \rightarrow 0} R_{sn} \quad (\text{Eq. 14})$$

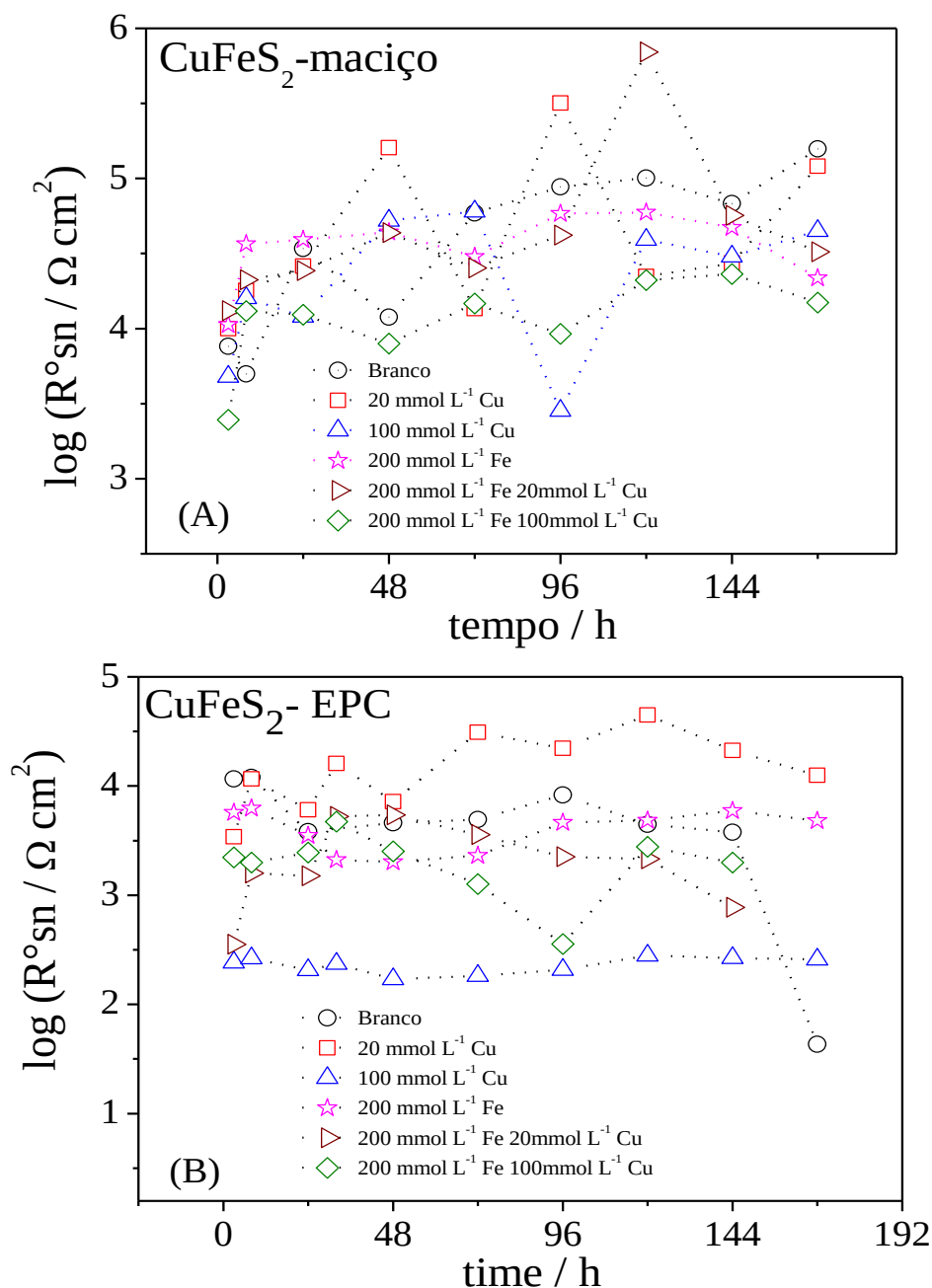
que determina a resistência do sistema eletroquímico em mais baixa frequência. Na prática é determinado pela regressão linear no “platô” na região de baixa frequência, abrangendo um mínimo de 10 pontos de frequência. A equação da reta ajustada é avaliada usando a menor frequência dos dados registrados, constituindo-se no resultado para essa condição.

Os dados de R°_{sn} estão apresentados na Fig. 27 em escala logarítmica. Os resultados para o eletrodo maciço mostram que a faixa predominante da resistência nas diferentes condições experimentais avaliadas foi entre 4 e 5 na escala logarítmica, indicando valores entre 10 e 100 kΩ cm². Esse intervalo de valores também foi encontrado nos resultados de EIS e R_n já apresentados, indicando que o ruído espectral também é uma ferramenta a ser utilizada em estudos de corrosão ou dissolução de mineral. Os eletrodos maciços mostraram também uma variação não contínua dos valores de R°_{sn} no decorrer do tempo, não apresentando uma uniformidade como o aumento ou diminuição da resistência, sugerindo uma variação da atividade do sistema eletroquímico, sendo mais sutil para esse tipo de estudo de resistência.

Em relação aos resultados obtidos para o eletrodo de pasta de carbono, Fig. 27B, foi observado que há uma queda nos valores de R°_{sn} (valores logarítmicos entre 3 e 4) em relação ao eletrodo maciço como já visto em outros tópicos nessa tese em grande parte dos tempos de imersão, pelo menos uma ordem de grandeza menores em relação aos dados de eletrodo maciço. O ensaio com EPC contendo 100 mmol L⁻¹ Cu²⁺ em solução mostrou R°_{sn} praticamente constante em todos os tempos de ensaio e os menores valores dessa resistência entre os sistemas

investigados, indicando que esta concentração de íons cobre(II) influi a resposta espontânea da interfase eletrodo EPC modificado com o mineral/solução.

Figura 27 - Medidas de ENA na forma de ruído espectral para frequência tendendo a zero em diferentes condições experimentais com adição de íons em solução A do meio T&K: (A) calcopirita maciça e (B) EPC com o tempo de até 168 h.



Fonte: Autor

A rotina desenvolvida no Excel®, um programa de baixo custo disponível para quem possa interessar de diferentes áreas, foi eficaz para os cálculos de ENA. Foi possível obter os valores rapidamente, economizando tempo ao realizar cálculos

repetitivos para análise dos resultados de muitos experimentos. Todos esses dados tratados a partir da metodologia apresentada pela nota técnica (BARROZO et al., 2020) reforçam que é válida a forma no qual se faz o tratamento dos dados, e pode ser o caminho no desenvolvimento de trabalho futuros com essa técnica eletroquímica. Essa técnica é pouco utilizada nas diferentes áreas de estudos, e a desvinculação do tratamento dos dados dos programas dos equipamentos de obtenção dos dados é uma possibilidade aberta para novas pesquisas e economia de algumas centenas de dólares na aquisição dessas plataformas de tratamentos. A coerência entre os dados de ENA e os obtidos por outras técnicas eletroquímicas valida seu uso no estudo de minerais.

5.6 OXIDAÇÃO DE CALCOPIRITA: ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR DO POTENCIAL, ANÁLISE DA SUPERFÍCIE E SOLUÇÃO

Neste tópico será abordado um estudo que se iniciou no trabalho de mestrado e foi aprofundado no doutoramento. O foco desse tópico foram os resultados obtidos modificando a superfície da calcopirita por voltametria de varredura linear do potencial (LPSV- *Linear potential sweep voltammetry*) em solução A do meio T&K. Assim, as condições aqui empregadas estão de acordo com as principais estratégias para melhorar a solubilização da calcopirita buscando compreender o papel dos diferentes potenciais. As LPSV seguida de EIS foram escolhidas para os estudos eletroquímicos da calcopirita e para a caracterização dos produtos formados na superfície foram utilizadas as técnicas de SEM/EDS e XPS, enquanto a espectrometria de absorção atômica (AAS) foi usada para determinar as concentrações de íons ferro e cobre da solução.

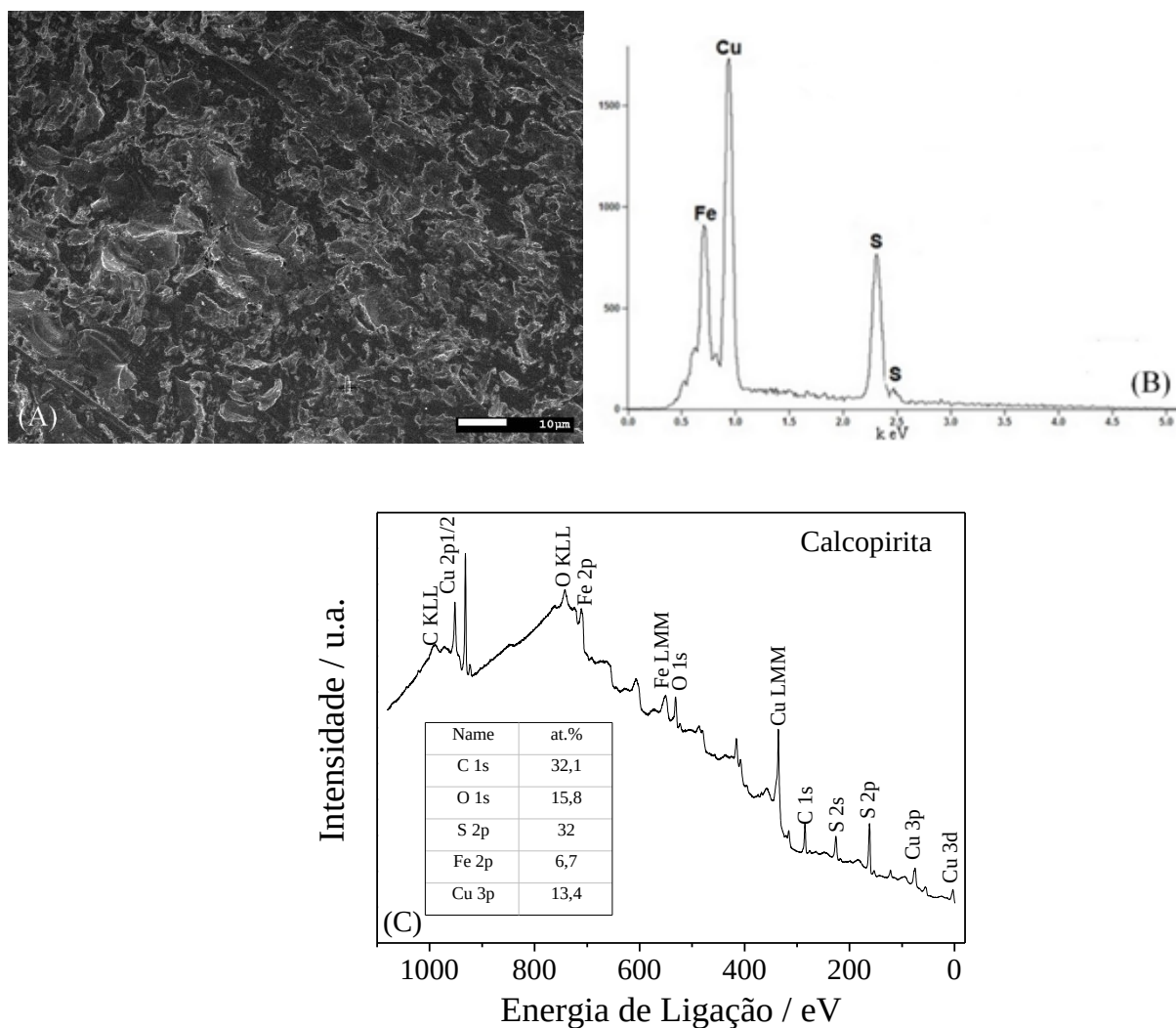
5.6.1 Modificação eletroquímica da superfície do mineral, análise da superfície e solução

A Fig. 28A mostra a imagem de MEV da calcopirita polida na qual pode ser observada uma superfície irregular e rugosa com vários defeitos que parecem ser característicos do material. Com base na microanálise por EDS, o material é composto principalmente de cobre, ferro e enxofre com ~ 33 at.%, 28 at.% e ~ 39 at.%, respectivamente (Fig. 28B), consistindo principalmente do mineral calcopirita, CuFeS_2 . Existem também alguns elementos minoritários detectados pela microanálise

de EDS em diferentes regiões da calcopirita, como fósforo, oxigênio, silício, cálcio e alumínio. É importante notar que as amostras foram obtidas de fonte natural, o que explica a presença de pequena quantidade de elementos diferentes de Cu, Fe e S. As análises de XPS foram realizadas dessa amostra como referência de superfície de calcopirita polida antes de qualquer ensaio eletroquímico. A partir dos espectros *surveys* de XPS, os seguintes elementos foram identificados: S, Fe, Cu, O e C, (Fig. 28C).

Os ensaios eletroquímicos de LPSV a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ foram realizados para modificar a superfície da calcopirita em condições quasi-potenciostáticas, nas quais o potencial é contínuo e lentamente alterado. Essa abordagem eletroquímica possibilita o crescimento de compostos ou camadas mais espessas na superfície da calcopirita, que poderiam ser responsáveis por bloquear a dissolução do mineral. Camadas mais espessas são mais fáceis de serem caracterizadas. As curvas LPSV estão mostradas na Fig. 29 e apresentam boa reprodutibilidade, pois cada curva I-E foi obtida após a renovação da superfície e as nuances decorrentes das modificações superficiais puderam ser evidenciadas.

Figura 28 – Imagem de MEV (A), espectro EDS (B) e espectro de XPS (C) de calcopirita antes das medições eletroquímicas.

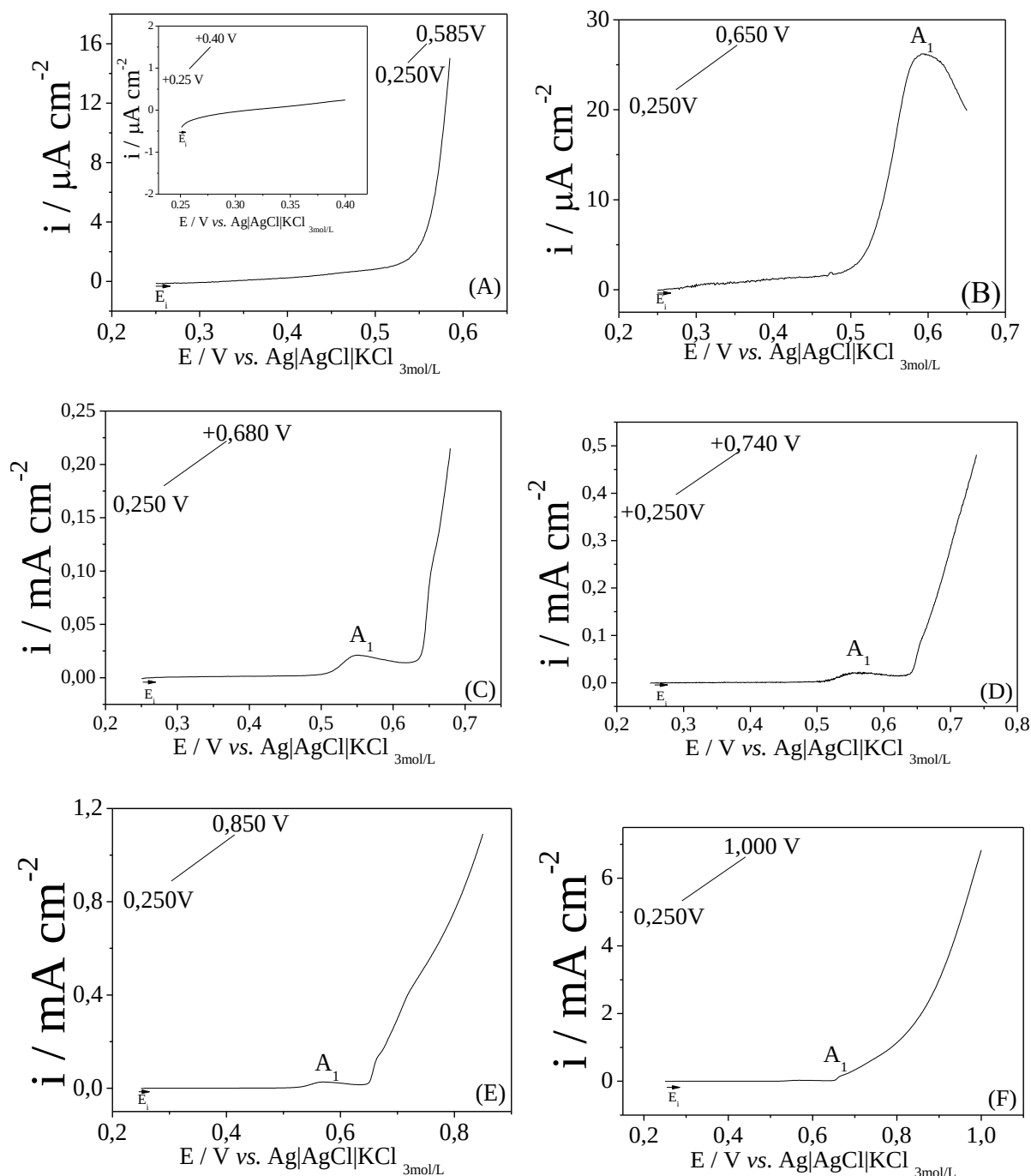


Fonte: Autor

Para o LPSV realizado até $+0,40 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ (inserto Fig. 29A), a densidade de corrente não excedeu $\sim 400 \text{ nA cm}^{-2}$ e até $+0,5 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ não foi observado aumento significativo da densidade de corrente. Esses resultados indicam que reações de oxidação neste intervalo de potencial são muito lentas na superfície da calcopirita. Na Fig. 29A, para potenciais superiores a $+0,5 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, a corrente aumentou continuamente até $\sim 15 \mu\text{A cm}^{-2}$, mas não houve aparecimento de pico de corrente definido, devido ao limite de potencial imposto ser inferior ao potencial de pico. Para a LPSV realizada até $+0,65 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ (Fig. 29B) observou-se um pico de corrente anódica bem definido em torno de $\sim +0,6 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, no qual a densidade de corrente máxima foi de $27 \mu\text{A cm}^{-2}$. Como esperado, este pico de corrente, devido à menor taxa de varredura, apresentou menor densidade de corrente do que os voltamogramas cíclicos obtidos para a

oxidação da calcopirita na mesma região de potencial (LARA et al., 2015; ZHAO et al., 2015a).

Figura 29 – Voltamogramas de varredura linear de potencial de calcopirita de +0,25 até (V/E_{ref}): (A) +0,585 (inserto +0,400), (B) +0,650, (C) +0,680, (D) +0,740, (E) +0,85 e (F) +1,0 em solução salina ácida a 0,01 mV s⁻¹ e 25 °C.



Fonte: Autor

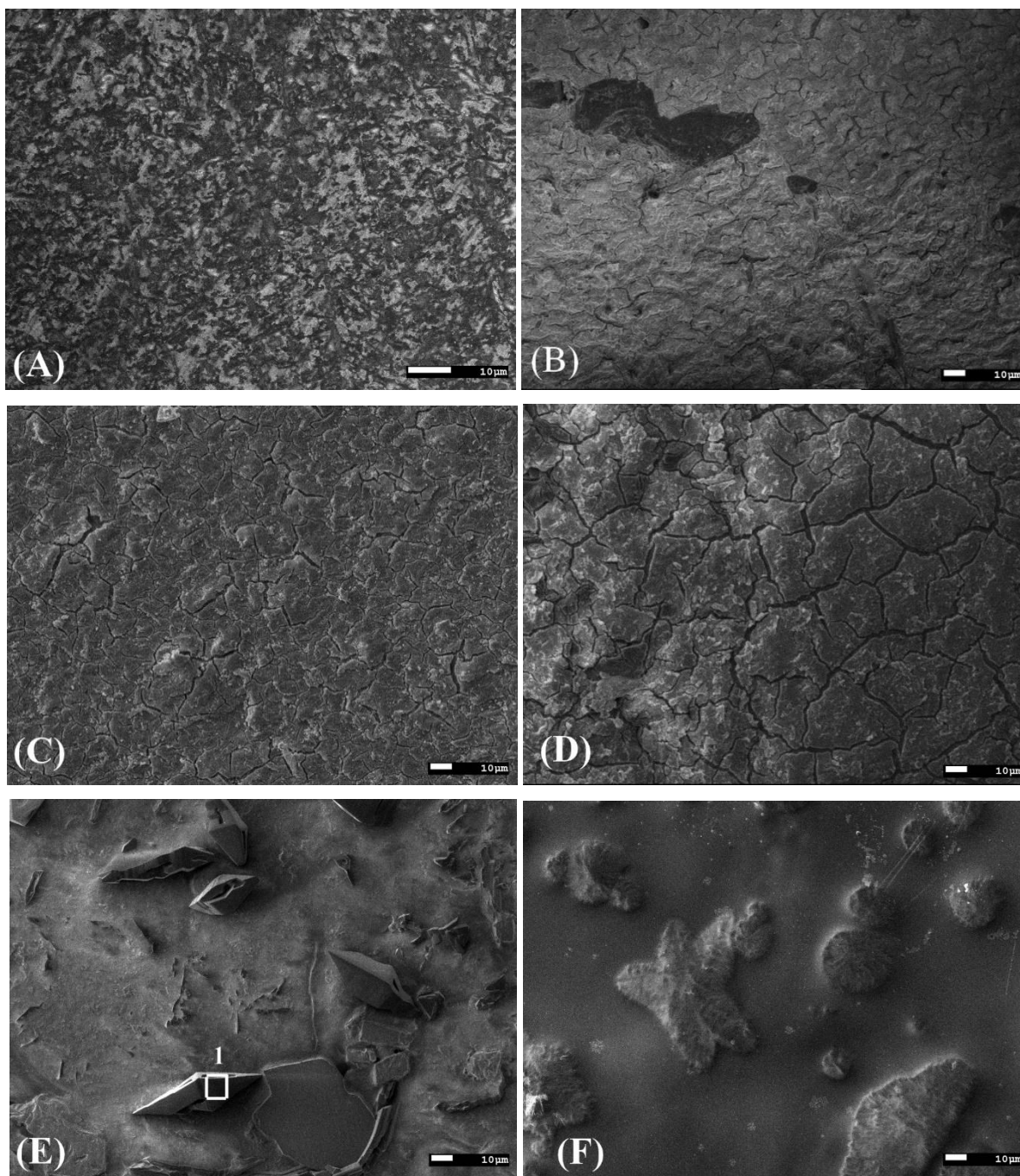
Para os testes de LPSV até +0,68 e +0,74 V/E_{ref} observou-se um grande aumento da corrente anódica (Fig. 29C e 29D). Uma corrente anódica maior

($\approx 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$) foi medida quando o limite de potencial foi de $+0,85 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ (Fig. 29E) e um aumento ainda maior na corrente anódica (7 mA cm^{-2}) quando o limite de potencial foi de $+1,0 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ (Fig. 29F), indicando claramente a rápida dissolução da calcopirita sem qualquer bloqueio de superfície.

A Fig. 30 apresenta imagens de MEV das superfícies após a aquisição das curvas de LPSV. As análises químicas das diferentes superfícies, incluindo a calcopirita após exposição à solução eletrolítica por 24 h (EDS) e as concentrações de íons cobre e ferro em solução (AAS) estão resumidas na Tabela 9.

A Fig. 30A não apresenta alteração significativa da superfície, sendo semelhante à Fig. 28A, indicando que não houve formação de filme na superfície da calcopirita. Por outro lado, nas Figs. 30B-D, observa-se nitidamente um filme sobre a superfície do eletrodo e com o aumento do potencial aplicado, começam a ser geradas tensões na superfície e, conseqüentemente, a formação de trincas no filme. Para as Figs. 30E-F, o aspecto do filme mudou completamente, indicando um filme mais compacto e com menos defeitos. De acordo com a Tabela 9, os dados de EDS mostram que o filme formado entre $0,65$ e $0,74 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ é rico nos elementos ferro, fósforo e oxigênio, enquanto para o filme formado em $E > 0,85 \text{ V/E}_{\text{ref}}$, o filme é rico em enxofre. Então, a composição do filme é fortemente dependente do potencial aplicado.

Figura 30 – Imagens de MEV da superfície do mineral após LPSV de +0,25 até (V/E_{ref}): (A) +0,585, (B) +0,65, (C) +0,68, (D) +0,74, (E) + 0,85, e (F) +1,0 em solução salina ácida a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ a 25°C .



Fonte: Autor

As curvas I-E na Fig. 29A e os dados correspondentes na Tabela 9 indicam que a oxidação da superfície do mineral começou principalmente em $E > +0,5 \text{ V}/E_{ref}$, o que é consistente com as baixas densidades de corrente anódica observadas entre +0,25 e +0,50 V/E_{ref} . Esses resultados indicam reações de oxidação notavelmente lentas

ocorrendo na superfície da calcopirita, o que é confirmado pela pequena quantidade de íons de ferro e cobre encontrados no eletrólito e pela semelhança nas concentrações atômicas dos elementos obtidas por EDS nesta condição e no branco. A imagem de MEV (Fig. 30A, LPSV até +0,585 V/E_{ref}) parece ligeiramente diferente da superfície da calcopirita obtida antes de qualquer teste eletroquímico, indicando que mesmo até este potencial, não ocorreram alterações morfológicas significativas na superfície do mineral. A concentração de íons ferro e cobre em solução aumentou, respectivamente, para $3,5 \cdot 10^{-5}$ para $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A concentração total de íons de ferro é quase o dobro dos íons de cobre nestas condições, indicando que o ferro é preferencialmente dissolvido.

Tabela 9 – Porcentagens atômicas de ferro, cobre, enxofre, oxigênio e fósforo detectadas na superfície do eletrodo após polarizar o eletrodo de +0,25 V/E_{ref} para diferentes potenciais a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ e as concentrações correspondentes de íons de ferro e cobre no eletrólito.

	COMPOSIÇÃO								
	Superfície / at.% (EDS)							Solução / mol L ⁻¹ (AAS)	
Elemento	Fe	Cu	S	P	O	C	Si	Fe	Cu
Condições									
Calcopirita polida	29	31	40	-	-	-	-	-	-
E _{OCP} 24 h (+0,30 V/E _{ref})	24	29	47		-	-		$3,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$
+0,25 to +0,40 V/E _{ref}	24	30	46	-	-	-		$6,0 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-6}$
+0,25 to +0,585 V/E _{ref}	29	28	35	-	7	1		$3,5 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$
+0,25 to +0,65 V/E _{ref}	22	3	11	12	52	-		$6,7 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-6}$
+0,25 to +0,68 V/E _{ref}	15	3	21	9	52	-		$1,5 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-5}$
+0,25 to +0,74 V/E _{ref}	12	2	40	5	42	-		$1,9 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-5}$
+0,25 to +0,85 V/E _{ref}	9	3	65	1	21		1	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$
+0,25 to +1,0 V/E _{ref}	-	1,7	79		19	-		$1,0 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-4}$

Fonte: Autor

Para LPSV até +0,65 V/E_{ref} a imagem de MEV da superfície (Fig. 30B) sugere a presença de um filme com rachaduras e duas fases: (a) uma fase escura enriquecida com ferro-oxigênio e (b) uma fase maior enriquecida com cobre com baixos teores de Fe, S e O. Portanto, a corrente (Fig. 29B) diminuiu como consequência do

esgotamento do material a ser oxidado neste potencial e/ou devido à diminuição da superfície ativa causada pela precipitação dos produtos da dissolução. A concentração de íons ferro e cobre em solução diminuiu para $6,7 \cdot 10^{-6}$ e $5,4 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹, respectivamente, o que concorda com o aumento de fósforo e ferro na superfície, confirmado posteriormente como precipitado de sal de ferro. A concentração de íons ferro total em solução foi menor que a de +0,585 V/E_{ref}, porém maior que a medida no E_{OCP} e após a polarização do mineral até +0,40 V/E_{ref} (Tabela 9). A análise elementar de superfície mostrou um aumento de O (52 at.%) e P (12 at.%), o que não foi detectado em potenciais mais baixos. A concentração superficial de Fe (22 at.%) contra apenas 3 at.% de Cu e 11 at.% de S, combinada com a diminuição da liberação de íons de cobre e ferro para a solução permite inferir que no potencial de pico do LPSV até +0,65 V/E_{ref}, algum composto de ferro-fósforo-oxigênio pouco solúvel precipita cobrindo parcialmente a superfície do eletrodo. Isso significa que o bloqueio parcial da superfície pode ser obtido aumentando o potencial até +0,65 V/E_{ref} ou usando um meio oxidante suficiente.

Para potenciais $\geq +0,68$ V/E_{ref} a corrente anódica da medida de LPSV e as concentrações de íons ferro e cobre em solução sempre aumentaram, indicando a dissolução da calcopirita. Para os ensaios de LPSV até +0,68 e +0,74 V/E_{ref} foi observado um grande aumento de corrente (Figs. 29C e 29D) e a superfície apresentou uma morfologia tipo barro rachado (Figs. 30C e 30D). Para a amostra polarizada até +0,68 V/E_{ref}, o espectro EDS (Tabela 9) mostrou uma diminuição no teor de fósforo (de 12 para 9 at.%) e ferro (de 22 para 15 at.%), um aumento no teor de enxofre (de 11 para 21 at.%), e a mesma porcentagem de oxigênio (52 at.%) e cobre (3 at.%) obtida para LPSV +0,65 V/E_{ref}. A concentração de íons ferro(II) e cobre(II) em solução para +0,68 V/E_{ref} aumentou quase uma ordem de grandeza em comparação com o experimento até +0,65 V/E_{ref}.

Quando o potencial foi até +0,74 V/E_{ref}, o teor de enxofre superficial (40 at.%) dobrou em relação ao LPSV +0,68 V/E_{ref}, enquanto Fe (12 at.%) e P (5 at.%) continuaram diminuindo, O (42 at.%) diminuiu, e Cu (< 2 at.%), mostrando uma superfície enriquecida em enxofre, em acordo com a literatura (YANG; HARMER; CHEN, 2014, 2015). Concentração de íons de ferro e cobre em solução para +0,74 V/E_{ref} foram $1,9 \cdot 10^{-4}$ e $7,9 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente. Portanto, o grande aumento de corrente é consistente com maior dissolução de cobre e ferro.

Uma grande corrente anódica ($\approx 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$) foi medida quando o limite de potencial foi $+0,85 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ (Fig. 29E) e a morfologia da superfície mudou completamente para mostrar alguns cristais sobre uma camada compacta semelhante sem rachaduras (Fig. 30E). O espectro de análise química (Tabela 9) mostrou 65 at.% de S, 21 at.% de O, 8,5 at.% de Fe, 3 at.% de Cu e 1 at.% de P, e o teor de enxofre nos cristais foi de 92 at.% que, juntamente com o alto potencial aplicado, sugerem a formação do enxofre elementar (marca 1 na Fig. 30E). Assim, os íons ferro e cobre em solução foram $2,0 \cdot 10^{-4}$ e $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, indicando grande dissolução da calcopirita, sem bloquear a superfície.

Um grande aumento na corrente anódica (7 mA cm^{-2}) foi observado para o LPSV $+1,0 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ (Fig. 29F), indicando claramente uma rápida dissolução da calcopirita e nenhum bloqueio de superfície. A imagem de MEV revelou uma superfície aparentemente compacta e pouco porosa (Fig. 30F) e a análise da superfície revelou 79 at.% de S, 19 at.% de O, 2 at.% de Cu enquanto Fe e P não foram detectados. Ao final do teste, a solução continha $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o Fe e $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu, indicando a maior concentração de ambos os metais em solução.

A fim de obter mais informações sobre a caracterização da superfície, análises por XPS de alta resolução foram realizadas para a superfície de calcopirita antes do procedimento eletroquímico, “branco”, (Fig. 28C) e para todas as condições de LPSV apresentadas na Tabela 9. Os espectros de XPS e a composição de espécies na superfície obtidos a partir da análise das áreas de pico relativas das espécies identificadas para todas as condições estudadas são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Quantidades relativas de espécies químicas identificadas nos espectros de XPS de alta resolução.

Elem.	Exp. Cond. / Espécies	Calcopirita	24 h Sol.	LPSV - 0.40 V	LPSV +0.585 V	LPSV +0.65V	LPSV +0.68V	LPSV +0.74 V	LPSV +1.0 V
S 2p*	S ²⁻	66	60	60	34	18	10	5	10
	S ₂ ²⁻	29	31	32	19	30	17	11	15
	S _n ²⁻ / S ⁰	5	9	8	33	28	39	20	24
	SO ₃ ²⁻	-	-	-	8	6	16	42	31
	SO ₄ ²⁻	-	-	-	5	19	18	22	10
Cu 3p	CuS, Cu ₂ S, CuFeS ₂	89	81	86	86	76	72	91	76
	CuO	8	15	14	9	21	18	2	17
	CuSO ₄	3	4	-	5	4	10	7	7
Fe 2p	CuFeS ₂	22	39	28	24	3	2	1	9
	FeO, FeS	25	26	21	25	6	8	4	14
	Fe ₂ O ₃	25	20	29	26	19	19	16	27
	FeOOH, FePO ₄	18	9	13	15	40	34	34	30
	Sat 1 Fe(III)	10	6	9	10	33	23	37	20
	Sat 2 Fe(III)	-	-	-	-	-	15	9	-
P 2p*	FePO ₄			-	100	100	100	100	-
O 1s	O-Fe, O-Cu	30	5	12	8	6	6	7	5
	-OH, FePO ₄ -OH	44	36	41	56	40	30	28	29
	O-C	21	27	36	24	28	41	29	15
	-O-C=O	5	17	8	8	17	16	25	17
	H ₂ O		15	2	3	8	7	10	34

* A soma dos dupletes spin-órbita para os elementos S e P.

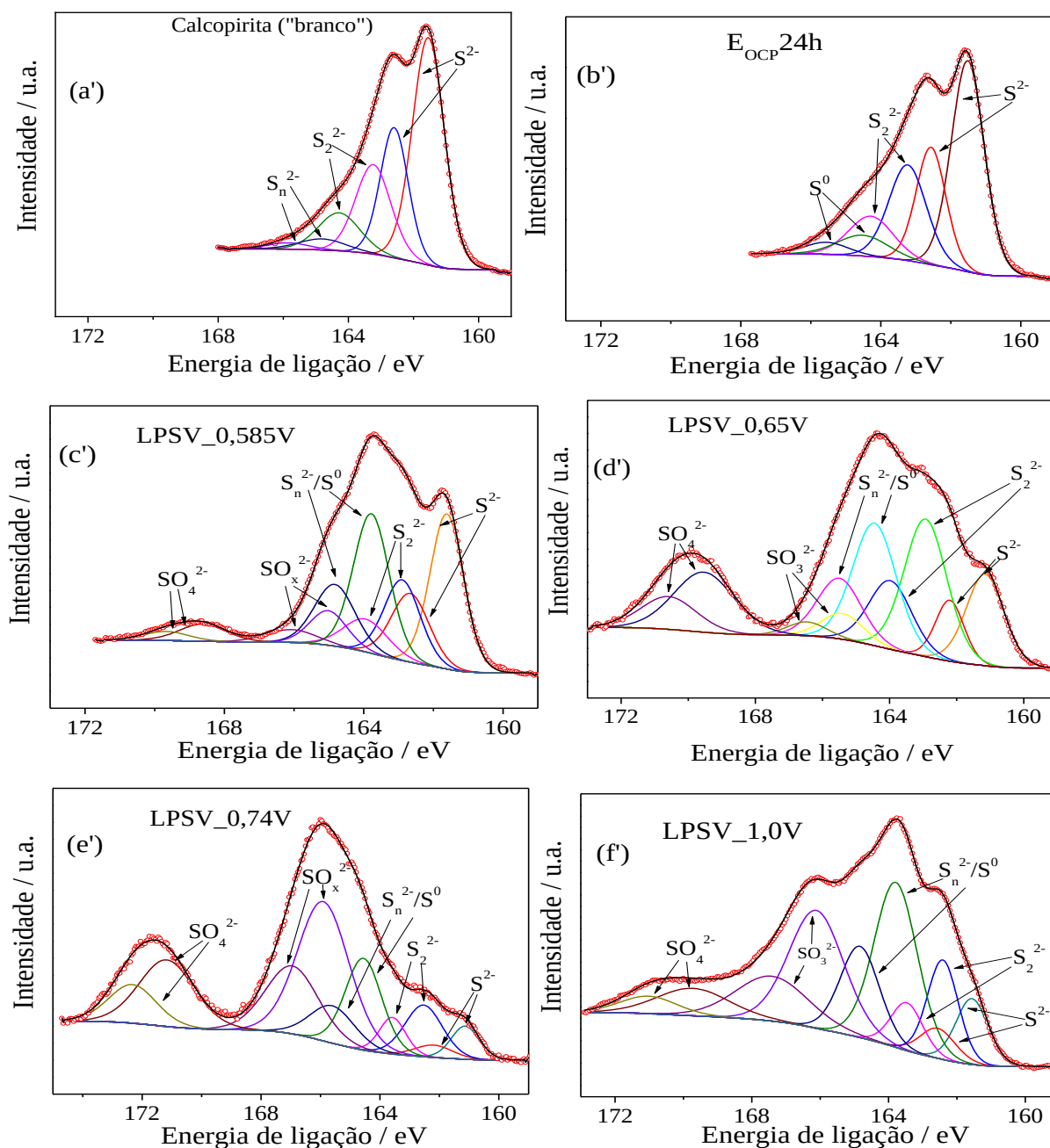
Fonte: Autor

Conforme descrito acima (Fig. 28C), o XPS da amostra “branco” identificou S, Fe, Cu, O e C, sendo S, Fe e Cu os principais elementos da calcopirita (Tabela 10), mas P foi detectado por EDS em regiões específicas da amostra. O oxigênio detectado está relacionado à oxidação superficial ou produtos formados durante os experimentos eletroquímicos, e sua maior quantidade foi detectada na região de potencial entre +0,585 a +0,74 V/E_{ref}, o que coincide com a presença de fósforo na superfície, também observado por Yang et al. (2014 e 2015). O enxofre apresentou a menor concentração em +0,65 V/E_{ref}, logo após o primeiro pico de oxidação, e essa depleção coincide com a formação de fosfato férrico na superfície. Geralmente, a concentração de ferro diminuiu para todas as condições em comparação com a calcopirita pura (8,5 / 7 at.%), e para a maioria das amostras tratadas eletroquimicamente sua concentração permaneceu em torno de 2 a 3 at.%, indicando que o ferro é mais facilmente dissolvido (YANG; HARMER; CHEN, 2014, 2015). A partir desta pequena quantidade de Fe na superfície, foram identificadas as espécies de Fe presentes no material (Tabela 10). Com as maiores concentrações de oxigênio na região potencial de +0,585 a +0,74 V/E_{ref}, juntamente com a detecção de fósforo e a presença de ferro, sugerem que o pico de corrente em +0,60 V/E_{ref} (curva da LPSV, Fig. 29B) é proveniente da formação de fosfato férrico. Em torno de +0,6 V/E_{ref} a morfologia da superfície (Fig. 30B) muda em comparação com as amostras do “branco” e oxidadas em potenciais <+0,585 V/E_{ref} devido à dissolução de íons Fe e Cu e precipitação do fosfato de Ferro na superfície do eletrodo. A concentração superficial de cobre diminui com o aumento do potencial de oxidação, apresentando as menores concentrações (< 2 at.%) na região do potencial entre +0,65 a +0,74 V/E_{ref}, onde o teor de fósforo foi maior. É interessante notar que em +1 V/E_{ref}, as concentrações de S e Cu aumentaram fortemente enquanto o teor de ferro permaneceu extremamente baixo, sugerindo que algum sulfeto de cobre pode ser formado junto com enxofre, como será discutido mais adiante nesta seção.

Os espectros de alta resolução dos orbitais S 2p, Fe 2p_{3/2}, P 2p, Cu 2p_{3/2} e O 1s são apresentados nas Figs. 31-33. A discussão da desconvolução dos espectros de alta resolução prosseguirá para cada elemento indicado pelo número de apóstrofes, em maiúscula, indicativo da condição/potencial aplicado para cada amostra, utilizando a sequência dada pelo potencial oxidante.

Os espectros de alta resolução dos orbitais S 2p obtidos para amostras de calcopirita não tratadas e tratadas sob diferentes condições de potenciais são mostrados na Figura 31.

Figura 31 - Espectros de XPS de alta resolução dos orbitais S 2p coletados para várias amostras não tratada e tratadas eletroquimicamente (LPSV até diferentes potenciais a $0,01 \text{ mV s}^{-1}$) mostrados dentro dos gráficos. (a), (b), (c), (d), (e) e (f) indicam a condição experimental e (') o elemento enxofre.



Fonte: Autor

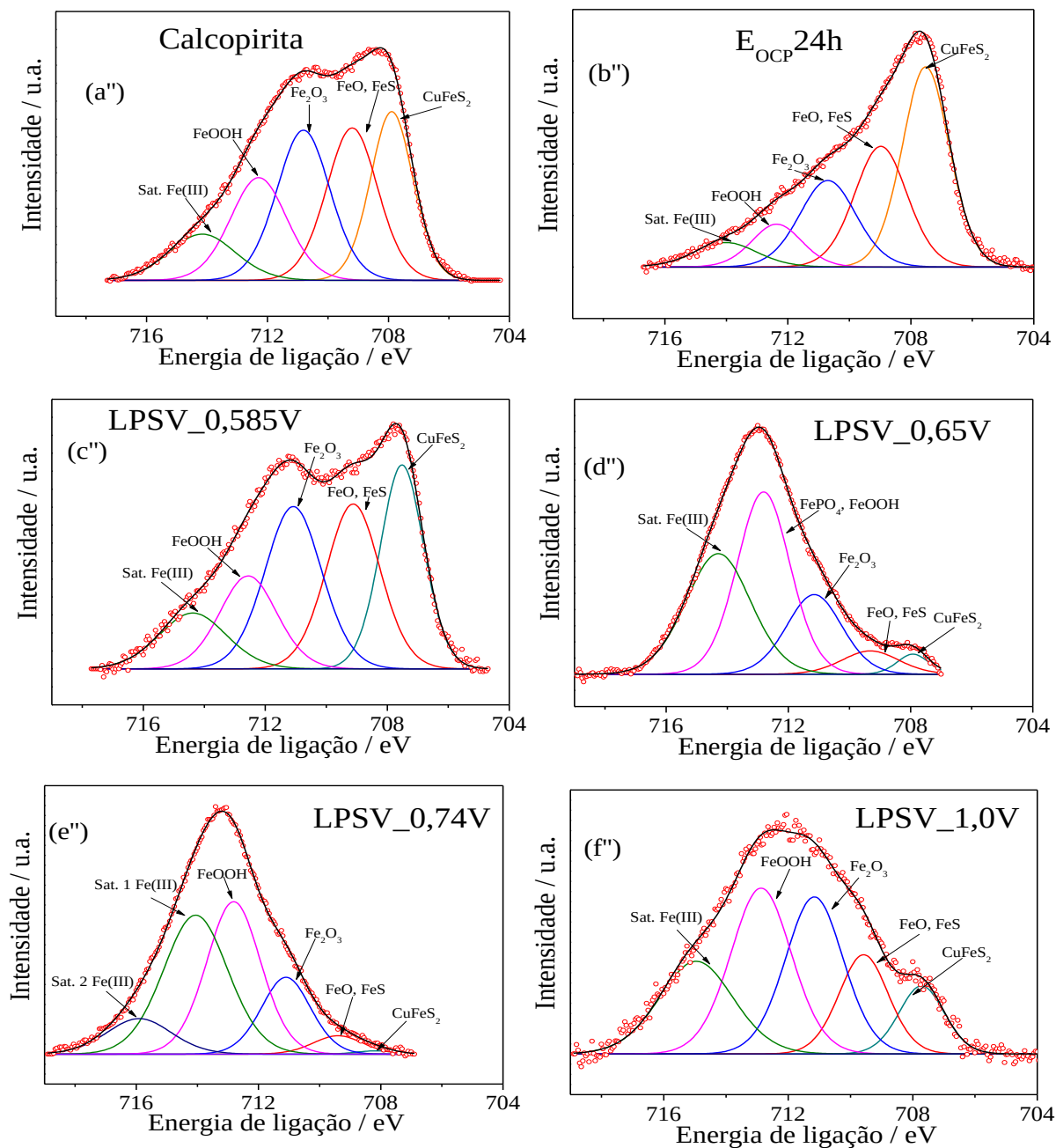
Para amostra de calcopirita, após o E_{OCP} por 24 h (Figs. 31a' e 31b') o dublete spin-órbita dos picos S 2p (S 2p_{3/2} a 161,2 eV e S 2p_{1/2} a 162,5 eV) foram atribuídos ao monossulfeto (S^{2-}) e uma pequena quantidade de dissulfeto (S_2^{2-}) a 163,2 eV (S 2p_{3/2}), resultante da dimerização de S^{2-} proveniente da estrutura mineral interna para a superfície (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; KLAUBER, 2003; KLAUBER et al., 2001a; MCCARRON; WALKER; BUCKLEY, 1990; MIELCZARSKI et al., 1996). Esses picos de mono e dissulfetos para o S 2p estão na mesma região de energia encontrados em outros trabalhos (HUANG et al., 2020; ZHAO et al., 2015e) que indicam que eles correspondem a mono e dissulfetos na região entre 161,3 eV para S^{2-} e 162,4 eV para S_2^{2-} , respectivamente. Esses resultados mostram que sem aplicação ou com baixo potencial de LPSV, não há filme de S ou resultante de oxidação presente na calcopirita. O S_n^{2-}/S^0 (~7 at.%) foi detectado em maior energia de ligação, nestas condições experimentais não houve identificação de espécies oxidadas de enxofre, reforçando a ideia de que não ocorreu oxidação de sulfetos. Para amostras tratadas até potenciais entre +0,585 a +1,0 V/ E_{ref} , (Figs. 31c', d', e' e f') foram detectadas as seguintes espécies: S^{2-} , S_2^{2-} , S^0 , SO_x^{2-} , SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , sendo que as duas últimas espécies aparecem em energias em torno de 166-167 eV (SO_3^{2-}) e em torno de 167-171 eV (SO_4^{2-}). Esses valores estão de acordo com outros trabalhos que mostram que nesta mesma faixa de energia são atribuídas as espécies identificadas neste trabalho (CONNOR, 2018; HUANG et al., 2020; TEHRANI; NADERI; RASHCHI, 2021; ZHAO et al., 2015d). Além das espécies identificadas, é possível mostrar que o aumento do potencial provoca a oxidação do enxofre presente na calcopirita resultando nas diversas espécies mencionadas. Assim, a evolução das modificações da superfície com potencial aplicado foi evidente e permite sugerir a formação de várias espécies químicas.

A Fig. 32 apresenta os espectros de alta resolução dos orbitais Fe 2p_{3/2} para amostras preparadas sob diferentes condições. A Figura 32a" mostra o espectro de alta resolução dos orbitais Fe 2p_{3/2} para calcopirita antes dos ensaios eletroquímicos em ~707,5 eV e atribuído a átomos de Fe totalmente coordenados na estrutura de calcopirita, consistente com a literatura (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; HACKL et al., 1995). Outros picos de energia de ligação mais alta são atribuídos a espécies de ferro oxigenadas presentes na superfície da calcopirita, provavelmente devido à reação com ar, naturalmente formados, ou com água. Para as amostras do

E_{OCP} 24 h (Fig. 32b'') e +0,585 V/ E_{ref} (Fig. 32c'') foram observadas as mesmas espécies que para a calcopirita “branco” e as concentrações relativas foram praticamente constantes, exceto para a amostra de E_{OCP} 24 h que apresentou picos de menor intensidade para os óxidos (Tabela 10), consequência de sua dissolução parcial pelo meio ácido. Entre +0,65 a +0,74 V/ E_{ref} , os espectros de XPS para o Fe (Fig. 32d'' e 32e'') mudaram significativamente devido à associação de ferro com espécies de fósforo em detrimento de sulfetos e óxidos de ferro, e o baixo teor de ferro nessas condições experimentais é usado principalmente para formar um filme de fosfato férrico, mostrado na evolução da concentração relativa das espécies de ferro (Tabela 10). Em +1,0 V/ E_{ref} (Fig. 32f'') compostos de ferro-fósforo não são mais detectados, obtendo concentração de sulfetos de ~10 at.%, e sendo assim, há indicação de que o enxofre está principalmente associado ao cobre.

De acordo com Zhao et al. (2015) o pico em torno de 708 eV é responsável pelas ligações Fe-S, que são observadas principalmente nas Figs. (32a'', 32b'' e 32c''), e confirmado por XPS no espectro dos orbitais S 2p (Figs. 31), indicando que não houve alteração na estrutura cristalina da calcopirita até +0,585 V/ E_{ref} . Em LPSVs com potencial superior a 0,60 V/ E_{ref} , os espectros de XPS para o Fe mostraram predominância de ligações Fe-O (~710 eV), Fe-OH ou FeOOH (712 eV), mostrando que houve mudanças na estrutura cristalina do mineral, além disso, a predominância no estado de oxidação dos átomos de Fe foi 3+ (ZHAO et al. 2015b). Nesta mesma região de energia, os átomos de Fe poderiam estar relacionados com a formação de jarosita, que possui picos centrados em 712 eV, porém é pouco provável, porque o sistema não contém microrganismos capazes de formar jarosita na superfície do mineral (FONDELL et al., 2018; NASLUZOV et al., 2019). Esses espectros mostram que a modificação estrutural dos átomos de Fe ocorre em potenciais $\geq 0,58$ V/ E_{ref} , corroborando a ideia de que não há formação de camada passiva e nem lixiviação efetiva de íons metálicos da calcopirita até essa região de potencial.

Figura 32 - Espectros de XPS de alta resolução dos orbitais Fe 2p_{3/2} coletados para várias amostras não tratada e tratadas eletroquimicamente (LPSV até diferentes potenciais a 0,01 mV s⁻¹) mostrados dentro dos gráficos. (a), (b), (c), (d), (e) e (f) indicam a condição experimental e (") o elemento ferro.

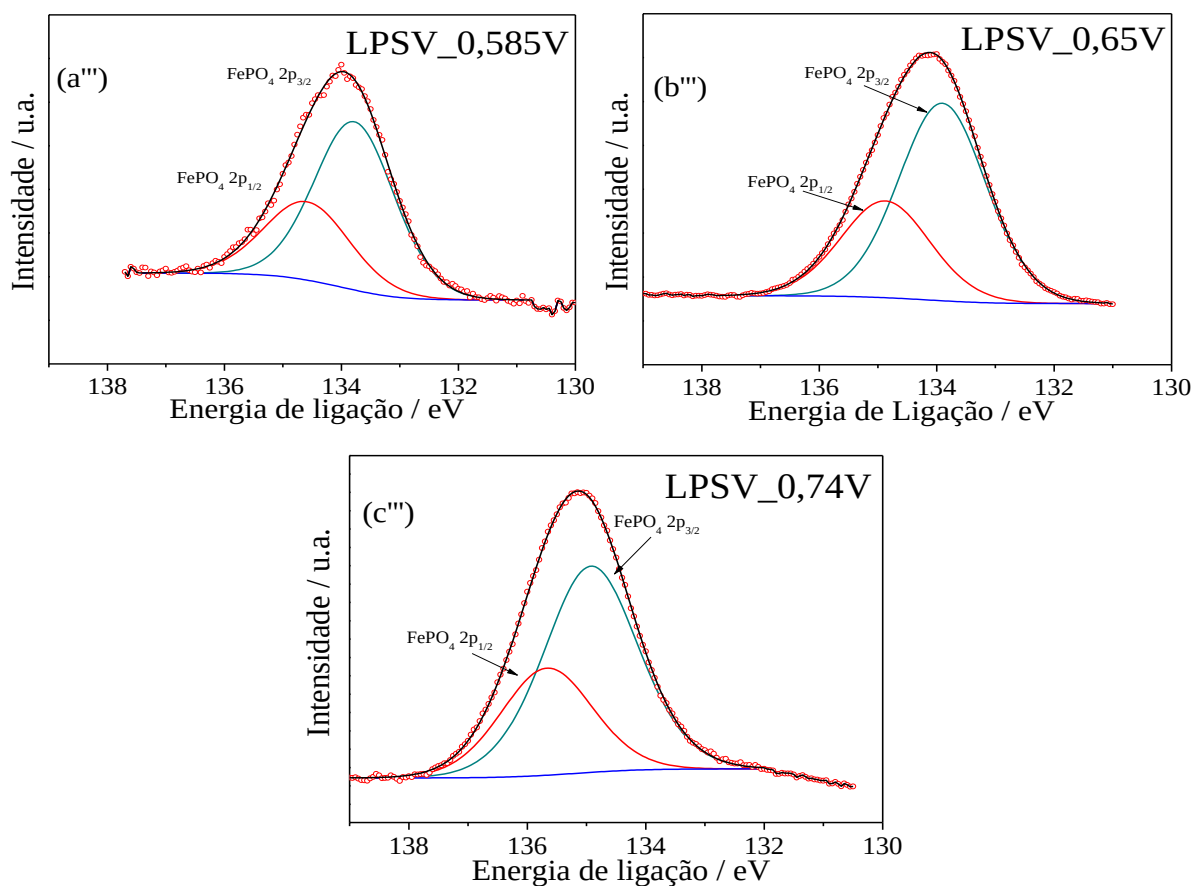


Fonte: Autor

A Figura 33 mostra o espectro de XPS dos orbitais P 2p para algumas condições específicas de tratamento eletroquímico. Figs. 33a'', b'' e c'' mostram os espectros XPS de alta resolução dos orbitais P 2p em +0,585, +0,65 e +0,74 V/E_{ref}, respectivamente, com o componente de pico em 134,1 eV (2p_{3/2}) atribuído à presença do grupo PO₄³⁻ (YANG; HARMER; CHEN, 2015).

Também foi detectado fósforo, que poderia ser proveniente de algumas regiões da superfície e/ou precipitados de fosfato de ferro a partir do fosfato em solução. O precipitado associado ao ferro poderia ser atribuído a espécies de ferro(III)-O-OH, como oxihidróxidos de ferro(III) ou fosfato de ferro(III). Todas essas espécies estão na mesma região nos espectros XPS e não é possível separá-las na identificação. No entanto, como sua origem não pode ser distinguida, espera-se que os oxi-hidróxidos de Fe e/ou fosfato de ferro tenham pequena contribuição para a precipitação de ferro na solução salina em pH 1,8, ou resulte da pequena quantidade de fósforo presente na calcopirita pura.

Figura 33 – Espectros de XPS de alta resolução dos orbitais P 2p coletados para amostras LPSV em diferentes potenciais finais em $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ mostrados dentro dos gráficos. (a), (b) e (c) indicam a condição experimental e (""') o elemento fósforo.



Fonte: Autor

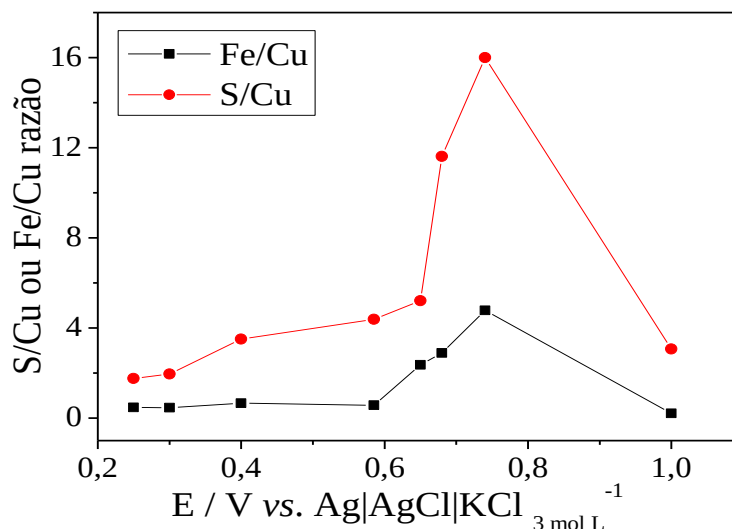
Para O'Connor et al. (2018) estudos de XPS em solução alcalina mostraram que compostos com ferro presentes na superfície são óxidos/hidróxidos, enquanto estruturas Fe-S estão presentes na superfície da calcopirita, indicando que não há oxidação do mineral. Não foram detectadas quantidades significativas de cobre,

apenas ruído com estruturas Cu-S. Em relação ao enxofre, o trabalho mostrou a oxidação do mineral de S_2^{2-} a S^0 (163-165 eV) e SO_4^{2-} (169 eV) na superfície e a espécie S^{2-} só foi detectada apenas na região inferior a camada formada sobre o mineral, mostrando diversas modificações superficiais na estrutura da calcopirita em solução de glicerina (O'CONNOR et al., 2018). Nasluzov et al. 2019 com estudos sobre as camadas mais superficiais de calcopirita, mostraram que há adsorção de H_2O e SO_4^{2-} na superfície do mineral, além disso, formam-se óxidos/hidróxidos metálicos. Em relação ao Fe, existem diferentes óxidos presentes na calcopirita, como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 , onde esta última espécie possui características de Fe^{2+} (709 eV) e Fe^{3+} (719 eV), ocorrendo uma mistura de estado de oxidação desses átomos (NASLUZOV et al., 2019). Estudos de XPS com filmes de óxido de Fe mostraram que para espécies de FeO as energias eram entre 708-723 eV, enquanto para Fe_2O_3 ficaram entre 711-724 eV e o satélite Fe 2p apresentou energia de 719 eV para Fe^{3+} e 715 eV para Fe^{2+} (O'CONNOR et al. 2018). Todos esses trabalhos estão de acordo com as espécies identificadas pela análise de XPS desta tese.

Em relação as espécies de cobre, Huang et al. (2020) mostraram que para distinguir as espécies de Cu(0) e Cu(I) são necessários elétrons Auger, com energias de 571 eV para Cu(II) e 569 eV para Cu(I). Além disso, mostraram que a espécie Cu^{2+} tem energia em 942 eV, enquanto Cu^+ 932 eV (HUANG et al. 2020). Reforçando a identificação das espécies de cobre, Mikhlin et al. (2021) atribuíram a ligações $\text{Cu}^+\text{-S}$ na calcopirita em energia 932 eV, enquanto energias mais altas (933-935 eV) foram atribuídas a CuO e Cu(OH)_2 (MIKHLIN; ROMANCHENKO; TOMASHEVICH, 2021). No entanto, nenhum desses trabalhos é capaz de distinguir a presença de outros sulfetos de cobre que podem ser formados, porque estão todos na mesma região dos espectros de XPS, sendo os principais produtos formados nos diferentes potenciais aplicados neste trabalho de tese.

Para excluir a influência do oxigênio originado de diferentes fases, incluindo grupos oxigenados ligados ao carbono, as razões Fe/Cu e S/Cu foram geradas em função de toda a faixa de potenciais das LPSVs (Fig. 34).

Figura 34 – Razão entre enxofre ou ferro/cobre das análises de XPS em função dos potenciais finais do LPSV.



Fonte: Autor

Pode-se observar que ambas as razões (S/Cu ou Fe/Cu) apresentam tendência semelhante. A relação ferro/cobre aumenta ligeiramente de 0,4 até $\sim 0,6$ V/ E_{ref} e mostra então um aumento acentuado até 0,74 V/ E_{ref} como consequência da lixiviação do cobre e da formação de sais de ferro, que são dissolvidos em maior potencial (+1,0 V/ E_{ref}). É interessante notar que até $\sim 0,6$ V/ E_{ref} , que engloba o potencial de circuito aberto ($\sim 0,28$ V/ E_{ref}) e um sobrepotencial de $\sim +0,3$ V/ E_{ref} , a relação Fe/Cu é quase independente do potencial ($0,51 \pm 0,08$), indicando nenhuma mudança apreciável na composição do mineral. A relação enxofre/cobre apresenta um aumento lento até +0,65 V/ E_{ref} , seguido de um aumento abrupto de +0,65 para +0,74 V/ E_{ref} , e de uma queda acentuada em +1,0 V/ E_{ref} .

A análise por XPS foi de certa forma complementada ou confirmada pelos estudos de espectroscopia micro Raman (ver. Apêndice Fig. A3).

5.6.2 Interpretação da influência do potencial nas modificações da superfície da calcopirita

Em potenciais aplicados abaixo de 0,5 V/ E_{ref} , a baixa densidade de corrente pode ser associada à presença de uma camada de bloqueio superficial ou a uma propriedade intrínseca da calcopirita. Parece altamente improvável que uma camada passiva tenha sido formada até 0,5 V/ E_{ref} , então o sobrepotencial significativo aplicado não causou uma dissolução apreciável do mineral, sendo mais viável que a dissolução lenta seja devido ao comportamento do semiconductor tipo n da calcopirita

(CRUNDWELL, 1988, 2013, 2015, 2021) ou um mecanismo de difusão de íons controlado para a superfície (MIKHLIN et al., 2017a). Assim, o comportamento do semicondutor do tipo n poderia explicar a lenta dissolução da calcopirita nesta faixa de potencial. A formação de uma camada deficiente de metal foi proposta anteriormente (MIKHLIN et al. 2017a; 2004) para oxidação de calcopirita pelo ar, ou ataque químico com solução ácida contendo ferro, consistindo de uma camada externa fina (1-4 nm) contendo polissulfetos, seguida de uma camada (~20 nm após ataque) com deficiência pronunciada em metal, principalmente ferro, e com a formação de dissulfetos em abundância, e uma camada defeituosa (~100 nm). Assim, os autores concluíram que a lenta taxa de dissolução desse mineral deve estar associada à existência de limites de estabilidade para estruturas defeituosas específicas, que estão se expandindo em profundidade ao invés de produzir mudanças composicionais, ou à formação de enxofre elementar a partir da decomposição de polissulfetos. Essas camadas podem ser formadas devido ao alto poder de oxidação dos meios com oxigênio e ácido férrico, o que não é o caso de um sobrepotencial de $\sim 0,3 \text{ V/E}_{\text{ref}}$. No entanto, a solução não foi analisada como foi feito no presente trabalho, e a condição experimental usada no trabalho de Mikhlin et al. (2017) era oxidante (oxigênio e ácido férrico), bastante diferente da usada na presente tese considerando a região de baixos potenciais (sobrepotenciais de $\sim 0,3 \text{ V/E}_{\text{ref}}$).

A análise da superfície sugere que algumas espécies oxigenadas de ferro foram formadas, pois na comparação com o LPSV até $+0,40 \text{ V/E}_{\text{ref}}$, a concentração superficial (at.%) passou de 24 para 29 (Fe); 30 a 28 (Cu); 46 a 35 (S) (O). Mesmo considerando que o ferro se dissolveu mais do que o cobre, a concentração superficial aumentou, e então, as principais mudanças neste potencial ocorreram com os elementos Fe, S e O.

A análise do XPS para o S 2p mostrou que a contribuição de monossulfeto e dissulfeto diminuiu à medida que o potencial aumentou em baixos potenciais. Esses resultados são consistentes com a resposta eletroquímica, uma vez que para esses potenciais a corrente $i < 5 \mu\text{A cm}^{-2}$ (Fig. 29A) e a análise da solução mostraram $\sim 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para íons de cobre e ferro (Tabela 9). As concentrações relativas das diferentes espécies de ferro são quase inalteradas de 0,25 a $\sim +0,55 \text{ V/E}_{\text{ref}}$, indicando pequenas mudanças na composição da superfície. Já a contribuição das espécies S^0 , SO_x^{2-} e SO_4^{2-} aumentou à medida que os potenciais aplicados se aproximaram de

+1,0 V/E_{ref}. Em +1,0 V/E_{ref} e a análise por EDS de alguns cristais indicou até 92 at.% de enxofre. A presença de espécies SO_x e sulfato na superfície pode estar relacionada à formação de sais (ZHAO et al. 2015a). É importante notar que a contribuição de ferro para a composição da superfície em +1 V/E_{ref} é quase desprezível, considerando a quantidade de ferro (0 - 2 at.%) (Tabela 9).

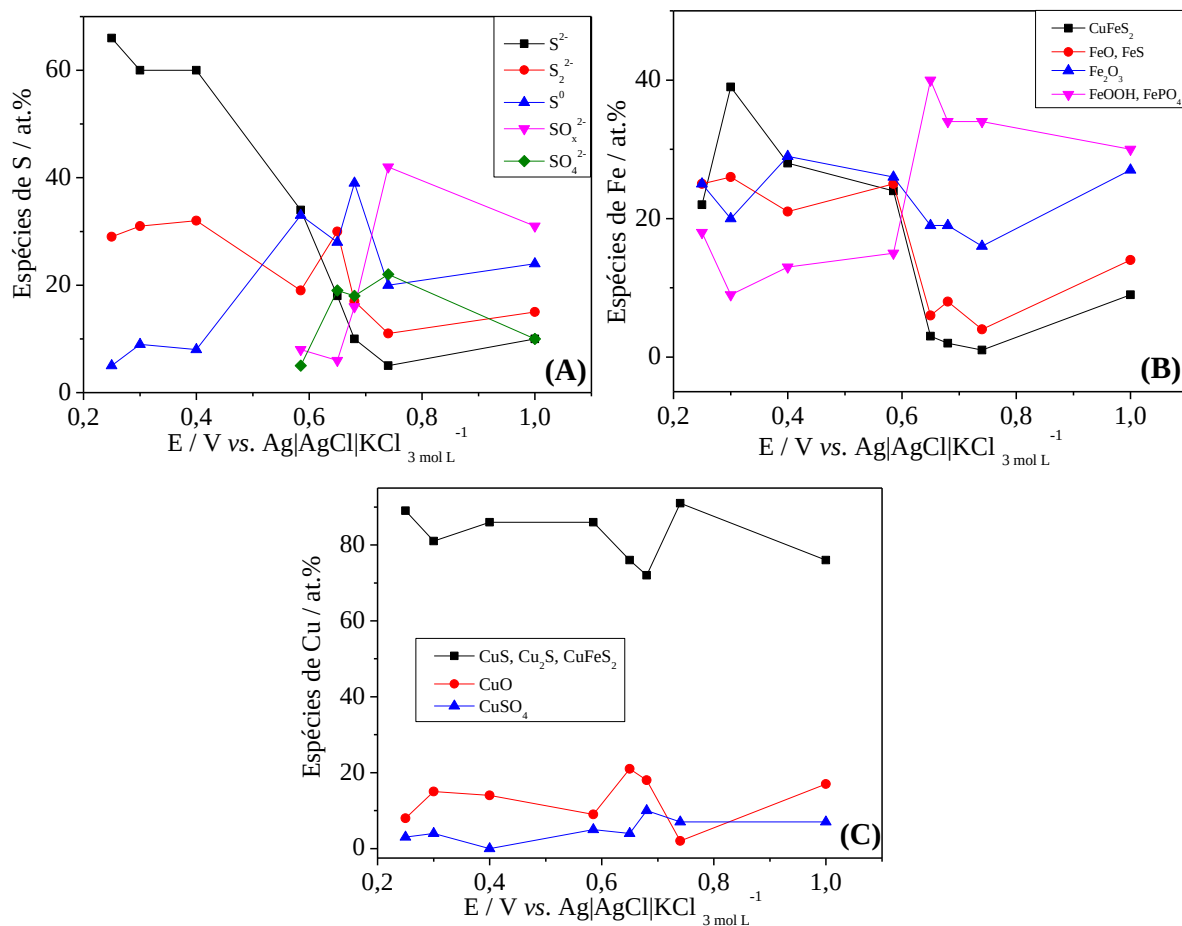
Para $E \geq 0,65$ V/E_{ref} infere-se que foram formados óxidos-hidróxidos e fosfatos de ferro, além de alguns compostos derivados do enxofre. Segundo Lara et al., as análises MEV/EDS sugeriram a formação de fosfato férrico na superfície da calcopirita devido à presença de íons fosfato no eletrólito (LARA et al., 2015). O fósforo também foi detectado na superfície da calcopirita por XPS, atribuído a precipitados de fosfato de ferro(III) (YANG; HARMER; CHEN, 2014). O fósforo (provavelmente como PO₄³⁻) detectado pelo MEV/EDS pode ser a origem do sal de ferro depositado na superfície da calcopirita entre +0,60 e +0,65 V/E_{ref}. Comparando os espectros de P 2p com os do Fe 2p_{3/2}, discutidos acima nesta região de potencial, pode-se concluir que o fosfato férrico foi formado pela oxidação da superfície por LPSV entre +0,585 e +0,74 V/E_{ref}, sendo, portanto, responsável pelo aparecimento do pico de corrente em torno de +0,6 V/E_{ref}, o que influenciou fortemente na resposta de EIS (a ser abordado no próximo tópico).

Quando o potencial $E > 0,85$ V/E_{ref} a dissolução dos cátions é responsável pela formação de uma camada rica em enxofre, conforme encontrado anteriormente (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; MAJUSTE et al., 2012b). A concentração mínima de metais na superfície indica que a camada rica em S é espessa o suficiente para evitar ou minimizar a detecção de metal por EDS. O alto sobrepotencial provavelmente oxida o enxofre para formar espécies solúveis de S com maior estado de oxidação, como demonstrado pela análise de XPS. O fato de a dissolução da calcopirita ocorrer mesmo após o cobre e o ferro quase não serem mais detectados por EDS, sugere que a camada à base de enxofre deve ser porosa, permitindo a dissolução do metal sob o potencial aplicado juntamente com a oxidação do enxofre. Durante o LPSV +1,0 V/E_{ref}, certa quantidade de material particulado foi liberada da superfície do mineral para a solução e, após a filtragem, o pó resultante foi analisado por EDS (10 at.% O, 38 at.% S e 52 at.% Cu), sugerindo ser algum sulfeto de cobre secundário (Cu₂S e/ou CuS), e provavelmente, óxido cúprico, também

sugerido a partir dos estudos com XPS (Tabela 10). Vale lembrar que material particulado também foi liberado em alguns ensaios de VOQ (item 5.3).

A distribuição relativa das espécies de enxofre, ferro e cobre em diferentes potenciais aplicados na calcopirita é mais bem visualizada na Fig. 35.

Figura 35 - Concentração relativa das espécies (A) enxofre, (B) ferro e (C) cobre em função das diferentes modificações da superfície da calcopirita por LPSV.



Fonte: Autor

Para as espécies de enxofre, a concentração superficial de S^{2-} , S_2^{2-} e S_n^{2-}/S^0 foram quase constantes até +0,4 V/ E_{ref} , e a mudança mais pronunciada pode ser detectada em torno de +0,6 V/ E_{ref} com a diminuição de S^{2-} e S_2^{2-} e aumento de S^0 . Para +0,6 < E < +0,75 V/ E_{ref} essas três espécies diminuem e há o aparecimento de SO_x^{2-} e SO_4^{2-} com concentração crescente até +0,75 V/ E_{ref} devido à oxidação de enxofre elementar e os (poli)sulfetos. Em +1,0 V/ E_{ref} as espécies SO_x^{2-} têm a maior concentração relativa seguida pelo enxofre elementar, dissulfeto e monossulfeto. As razões para a existência das espécies dissulfeto e monossulfeto não são claras, mas considerando a liberação de pó do eletrodo neste potencial, isso pode justificar o

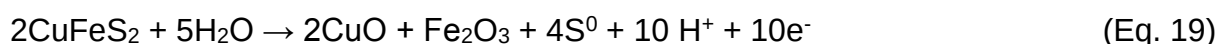
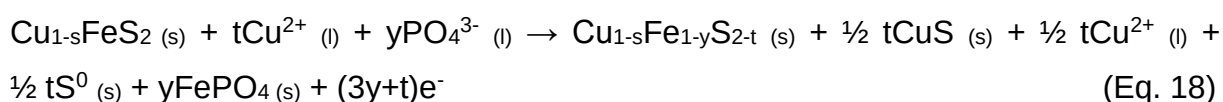
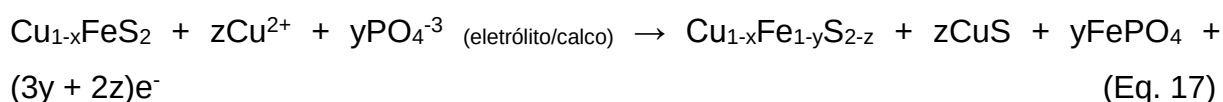
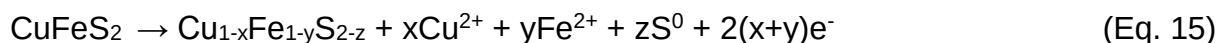
pequeno aumento da concentração relativa das espécies S^{2-} , S_2^{2-} e S^0 , em relação ao encontrado em +0,74 V/E_{ref}.

Considerando a proporção de espécies de cobre, cerca de 80% estão presentes na forma de sulfetos de cobre como CuFeS₂, CuS e Cu₂S e espécies não estequiométricas, permanecendo quase constante em toda a faixa de potencial. Obviamente, a principal contribuição em torno do potencial de circuito aberto vem do CuFeS₂, como espécies S^{2-} e S_2^{2-} , enquanto na faixa entre 0,585 e 0,74 V/E_{ref} a presença do sal FePO₄ na superfície domina os espectros de Fe 2p_{3/2} com fosfato proveniente do eletrólito com alguma contribuição vinda de P da própria calcopirita, resultando em uma baixa concentração de cobre (< 6 at.%). A pequena quantidade de cobre está presente na forma de covelita (Cu₂S₂ ou CuS), condizente com o aparecimento de quantidade significativa de S^0 (> 20 at.%) nesta faixa de potencial. A +1,0 V/E_{ref} o teor de cobre na superfície aumenta provavelmente como covelita e espécies SO_x^{2-} e SO_4^{2-} , refletindo o elevado teor de enxofre. Nesta condição a concentração de ferro é muito baixa (~2 at.%), formando principalmente óxidos e hidróxidos de ferro.

A diferença nas condições experimentais e os resultados até agora descritos ($E < 0,5$ V/E_{ref}) não confirmam as proposições de Mikhlin et al. (2017) (MIKHLIN et al. 2017b, 2020). Esses resultados também não suportam a existência de uma camada passiva na superfície do mineral antes ou após a imersão do mineral na solução e essa camada não parece ser formada até +0,5 V/E_{ref}. As análises de XPS e MEV/EDS não detectaram tais depósitos em potencial de circuito aberto, a camada de óxido formada naturalmente ao ar é dissolvida no meio ácido, e a dissolução da calcopirita continua lenta. Portanto, seria difícil atribuir a lenta dissolução inicial da calcopirita a um processo de passivação. Por outro lado, não há evidências experimentais diretas para uma formação de camada passiva com base nos principais produtos que são formados (polissulfetos, sulfeto de cobre, bornita, jarosita, enxofre elementar, jarosita e uma camada deficiente em metal), mesmo considerando que S^{2-} , S_2^{2-} e uma pequena quantidade relativa de S_n^{2-}/S^0 foi encontrada na medida de XPS até 0,5 V/E_{ref}.

Para sobrepotenciais positivos, quanto maior o potencial final do LPSV, maior a concentração de cobre e ferro total em solução, significando maior dissolução da calcopirita. A exceção a esse comportamento geral foi +0,65 V/E_{ref}, que liberou a

menor quantidade de Fe e Cu para a solução, enquanto a quantidade de oxigênio na superfície foi alta (52 at.%), para o P foi 12 at.%, com grande diminuição de Cu e S na superfície. É interessante notar que o oxigênio não foi detectado na superfície do eletrodo como preparado e após 24 h em condição de circuito aberto, mas estava presente (7 at.%) após LPSV a +0,585 V/E_{ref}. Isso sugere que em 0,6 V/E_{ref} um produto insolúvel contendo principalmente P, O e Fe é formado, atingindo um máximo em torno de +0,65 V/E_{ref} onde é observado o pico de corrente. Este produto é FePO₄ considerando a razão atômica P/O próxima de 4 e conforme anteriormente comentado e ilustrado nas análises SEM/EDS e XPS. Precipitados ricos em P e O contendo Fe foram observados e atribuídos ao fosfato de ferro, consumindo esse ânion (PO₄³⁻) do eletrólito como já mencionado na literatura (LARA et al., 2015; YANG; HARMER; CHEN, 2014), e/ou da própria calcopirita, pois foi detectado pequena quantidade de P no mineral. A formação do fosfato na superfície do eletrodo diminuiu a eficiência de dissolução da calcopirita e, em consequência, os cátions em solução, e principalmente Cu e S na superfície. A oxidação da calcopirita entre +0,5 a 0,65 V/E_{ref} pode ser representada pelas equações (15-19) para formar compostos deficientes em metais não estequiométricos (GU et al., 2013; LARA et al., 2015; LIANG et al., 2011; YANG; HARMER; CHEN, 2014; ZHAO et al., 2015c, 2015d):



Zhao et al. (2015a) relataram que principalmente a reação (17) resulta na formação de uma camada passiva na superfície da calcopirita, que atua como uma barreira física para a difusão dos íons férricos para a solução (ZHAO et al., 2015a). No entanto, os resultados dos testes de LPSV descartaram a formação de um filme passivo na superfície da calcopirita, uma vez que a dissolução do mineral continua, provavelmente pelos poros da camada em $E > 0,65 \text{ V/E}_{\text{ref}}$. Entre o E_{OCP} e $0,5 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ o sistema responde como um semicondutor do tipo n, dificultando a oxidação do

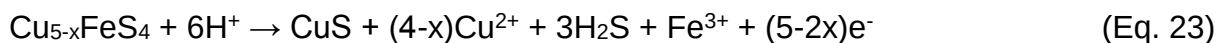
mineral, então reações como (Eqs. 15-17) levam a produtos que podem exigir maiores potenciais para serem destruídos ou dissolvidos.

À medida que foram aumentados os potenciais finais aplicados nas voltametrias lineares foi observado que a concentração de cátions em solução aumentou até +0,585 V/E_{ref}, diminuiu entre +0,60 e 0,65 V/E_{ref}, porém a partir de +0,68 V/E_{ref} houve um aumento acentuado dos íons em solução até +1,0 V/E_{ref}, indicando uma dissolução maciça de calcopirita de acordo com as equações propostas (Eq. 20-22) (LARA et al. 2015):



A presença de fosfato férrico precipitado na superfície do eletrodo é suportada pela análise de MEV/EDS e XPS que mostrou P principalmente até +0,74 V/E_{ref}. A concentração de ferro na superfície diminuiu continuamente de 24 at.% (E_{OCP}) para 9 at.% (LPSV até +0,85 V/E_{ref}) (Tabela 9). As concentrações superficiais de ferro mantiveram-se maiores que Cu, a qual foi muito baixa para $E \geq +0,65 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ (Tabela 9).

Para $E \geq$ até 0,85 V/E_{ref}, os principais eventos foram o enriquecimento contínuo da superfície S e aumento significativo de íons cobre e ferro em solução. Estes resultados sugerem a dissolução da calcopirita principalmente de acordo com as equações 20-22. Em potenciais próximos a +1,0 V/E_{ref}, sentiu-se odor característico de H₂S, cuja formação pode ser descrita pela (Eq. 23) em que há a oxidação da calcopirita produz H₂S.



Verifica-se que a superfície da calcopirita foi drasticamente modificada pelo aumento do potencial de forma quase-potenciostática e as análises de superfície e da solução corroboram tais mudanças e permitiram inferir sobre os vários produtos formados na superfície do eletrodo bem como as condições de maior dissolução do mineral.

5.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica após os testes de LPSV

As diferentes modificações eletroquímicas da superfície da calcopirita, principalmente, por LPSV, foram avaliadas por EIS. Ao final dos testes de LPSV, o E_{OCP} foi acompanhado por 1 h e os diagramas de EIS foram obtidos nos valores de E_{OCP} medidos para as novas superfícies. Os valores de E_{OCP} obtidos após 1 h variaram de 0,30 a 0,49 V/ E_{ref} nas diferentes modificações de superfície, os valores de potencial foram 0,30; 0,33; 0,39; 0,41; 0,44; 0,45; 0,49 e 0,49 V/ E_{ref} para E_{OCP} 24h, LPSV +0,40; LPSV +0,585; LPSV 0,65; LPSV 0,68; LPSV 0,74; LPSV 0,85 e LPSV 1,0, respectivamente. Como esperado, esses valores de E_{OCP} são dependentes dos potenciais finais aplicados nas LPSVs, confirmando a modificação da superfície do mineral com a oxidação contínua do mineral original. No entanto, para LPSV +0,85 e +1 V/ E_{ref} , os valores de E_{OCP} estão próximos sugerindo interfases eletrodo/solução semelhantes, ou seja, ambas as superfícies são enriquecidas com S, conforme indicado pela análise de XPS (Tabelas 9 e 10). As medidas de E_{OCP} mostraram que houve estabilização de potenciais após as modificações da superfície mineral e não houve variação maior do que ± 5 mV/ E_{ref} nos últimos dez minutos de monitoramento em nenhum dos experimentos de E_{OCP} após LPSV, indicando condições adequadas para as medidas de EIS nas novas superfícies.

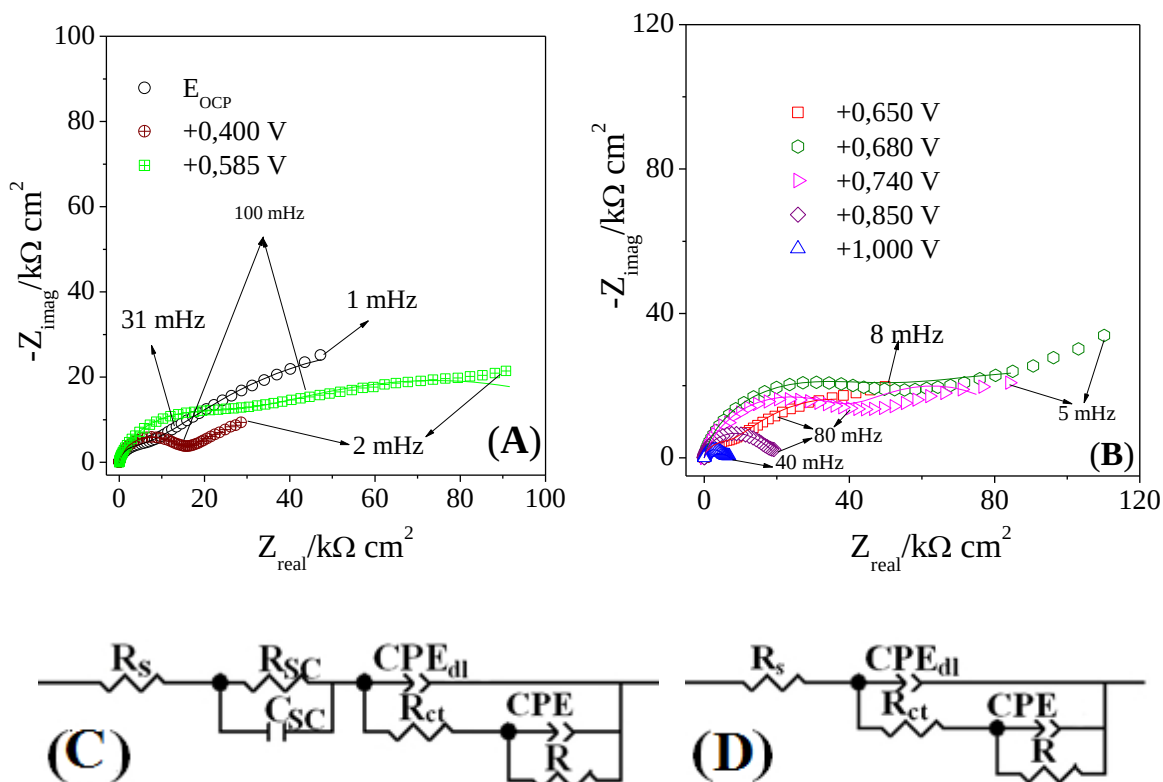
A Figura 36 mostra os diagramas de impedância de calcopirita obtidos após E_{OCP} por 24 h ($\sim 0,30$ V/ E_{ref}) e os diferentes valores de E_{OCP} obtidos após modificações eletroquímicas da superfície de calcopirita. As Figs. 36C e 36D representam os circuitos elétricos equivalentes usados para os ajustes dos dados de EIS. De modo geral, os diagramas de impedância mostraram que quanto maior o potencial final do LPSV, menores arcos capacitivos foram obtidos, indicando que a modificação eletroquímica em maior potencial crescente do LPSV produziu uma superfície mais condutora/menos refratária do que a calcopirita para a dissolução mineral.

Os diagramas de EIS obtidos após E_{OCP} 24 h e LPSV (+0,40 V/ E_{ref}) (Fig. 36A), são similares considerando que nenhuma indicação de formação de camada foi observada nas voltametrias lineares até +0,5 V/ E_{ref} , e a composição da superfície foi semelhante para ambas as condições, sendo as reações prováveis a dissolução lenta do ferro e do cobre (oxidação). O oxigênio não foi detectado nos espectros EDS em nenhuma dessas situações, mas isso não significa que a superfície esteja livre de oxigênio, mas certamente a formação de uma camada passiva de óxido é altamente

improvável. No entanto, a análise XPS mostrou oxigênio na superfície (Fig. 32b") atribuído aos hidróxidos/óxido de ferro produzidos por contaminação com ar após remover o eletrodo da solução ou formação pela reação com umidade. Provavelmente, uma camada de óxido é formada espontaneamente ao polir a superfície de calcopirita durante os procedimentos de preparação da superfície. Esta camada é dissolvida em contato com a solução salina ácida, formando cerca de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de íons ferro e cobre (Tabela 9) e a difusão para a solução pode explicar o gráfico do plano complexo em baixa frequência. De fato, a análise EDS mostrou diminuição de Fe com um aumento correspondente em S (Tabela 9) e principalmente S^{2-} e S_2^{2-} detectados por XPS (Fig. 32a'), atribuído na literatura, genericamente, à formação de camada deficiente em metal (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; MAJUSTE et al., 2012b). Embora isso possa ser verdade, é difícil acreditar que constitua uma camada passiva, uma vez que um aumento na corrente anódica é observado quando o LPSV vai para $E > +0,55 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ (Fig. 36A) coerente com as mudanças na superfície e composição da solução (Tabela 9).

O diagrama de impedância obtido após LPSV até $+0,585 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ (Fig. 36A) sugere a presença de mais de uma constante de tempo, que foi atribuída à deposição inicial de algum produto pouco solúvel da dissolução da calcopirita, levando a um aumento na impedância total. De acordo com a análise de XPS (Fig. 32c") ocorre alguma formação de ligações ferro-oxigênio e os resultados para fósforo (Fig. 33a") indicam a formação de fosfato férrico (Tabela 10). Concomitantemente, a concentração de íons de ferro e cobre em solução aumentaram (Tabela 9) quando LPSV foi até $+0,585 \text{ V/E}_{\text{ref}}$, indicando que a superfície não estava bloqueada. A formação de camada à base de ferro também foi proposta anteriormente (OLVERA et al., 2014), investigando a dissolução da calcopirita e o efeito da pirita na redução do íon Fe^{3+} .

Figura 36 - Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustados (linha contínua) de calcopirita em solução ácida a 25 °C após a medição de 24 h de E_{OCP} , e obtidos após os experimentos de LPSV (seguidos por 1 h em E_{OCP}) até (V/E_{ref}): (A) +0,40; +0,585 e (B): +0,65; +0,68; +0,74; +0,85 e +1,0. Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os dados de EIS (C) da Fig. 36A e (D) da Fig. 36B.



Fonte: Autor

Os diagramas de EIS para as LPSVs +0,65, +0,68 e 0,74 V/E_{ref} mostraram um aumento no semicírculo capacitivo. O diagrama de impedância obtido após a LPSV +0,65 V/E_{ref} apresentou duas constantes de tempo bem definidas e reforçou as alterações pouco observadas no diagrama de impedância registrado após LPSV +0,585 V/E_{ref} . Os diagramas de impedância registrados após as LPSVs +0,68 e +0,74 V/E_{ref} apresentaram um semicírculo capacitivo incompleto superior aos demais, seguido de uma resposta de difusão. As composições da superfície e da solução mudaram drasticamente (Tabelas 9 e 10). O aumento do semicírculo capacitivo pode ser atribuído ao aumento da área coberta por espécies à base de enxofre, retardando a reação de oxidação que aumenta a resistência de transferência de carga.

Esse comportamento indica o crescimento do filme de fosfato na superfície da calcopirita, sendo mais evidente para LPSV +0,65 V/E_{ref} , com maior teor de fósforo. Com o aumento do potencial, esse filme rico em P começa a se dissolver e gerar

trincas na superfície do eletrodo, apresentando um declínio nas concentrações de oxigênio e fósforo e, conseqüentemente, um aumento na quantidade de espécies ricas em S no filme. Isso se verifica nas figuras 30B-D, Tabelas 9 e 10. Para essas condições de XPS entre 0,65 e 0,74 V/E_{ref}, observou-se uma diminuição na concentração de espécies mono e dissulfetos, enquanto houve um aumento nas espécies oxidadas de enxofre (S⁰, SO_x²⁻ e SO₄²⁻). Em relação ao cobre e ao ferro, a quantidade na superfície diminui com o aumento do potencial aplicado, em que esses íons são dissolvidos, aumentando as concentrações de íons metálicos em solução (Tabela 9). Esses resultados mostram que nesta faixa de potencial há oxidação efetiva de espécies de S na calcopirita bem como a dissolução do filme de fósforo formado na superfície do mineral até 0,65 V/E_{ref}. Assim mesmo não se observa resposta de superfície bloqueada ou camada passiva sobre calcopirita, o que está de acordo com os resultados de EIS que não apresentam aumento significativo de arcos capacitivos.

Após as LPSVs (+0,85 e +1,0 V/E_{ref}), os diagramas de EIS apresentaram um semicírculo claramente definido (Fig. 36B). Apesar dos valores semelhantes de E_{OCP} para essas duas condições, os gráficos no plano complexo em baixa frequência foram diferentes, provavelmente devido a diferenças nas propriedades do filme formado na superfície. As Tabelas 9 e 10 mostraram que a superfície é rica em S com predominância das espécies SO_x²⁻ e SO₄²⁻. A solução, após os testes eletroquímicos, mostrou um aumento nas concentrações de íons metálicos, indicando que houve dissolução da calcopirita e não foi observado bloqueio de superfície. O tamanho do semicírculo diminuiu, indicando um processo de transferência de carga menos resistivo, e como o teor de S aumentou, fica demonstrado que a camada à base de enxofre não causa passivação na superfície da calcopirita. Estes resultados são consistentes com a revisão de Klauber 2008, que informa ser porosa a camada rica em S e que não impede a dissolução do mineral (KLAUBER 2008). Isso pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Tabela 9 e nos diagramas de EIS (Fig. 36B).

A análise quantitativa dos dados de EIS foi realizada para todas as amostras usando dois circuitos elétricos equivalentes (CEEs): o primeiro, Fig. 36C, com um subcircuito em série [C//R] e com dois subcircuitos em cascata [CPE//R], já o segundo CEE, Fig. 36D, contém apenas dois subcircuitos em cascata [CPE//R]. Em ambos os CEEs, R_s é a contribuição da resistência da solução. O primeiro CEE foi usado para

tratar os dados de EIS exibidos na Fig. 36A. O subcircuito em série foi relacionado ao comportamento capacitivo e resistivo da região de carga espacial entre a superfície e o bulk da calcopirita, que será justificado posteriormente, e foi sugerido na literatura (GHAHREMANINEZHAD; ASSELIN; DIXON, 2010). Os subcircuitos em cascata foram associados, respectivamente, com a resposta da reação de transferência de carga (oxidação da calcopirita e/ou seus produtos) e difusão de espécies dissolvidas para LPSV até +0,585 V/E_{ref} (Fig. 36A), ou a resposta da camada de óxidos/sulfetos crescidos na superfície por imposição do potencial. Na Fig. 36B, os diferentes componentes correspondem à capacitância da camada de óxidos/compostos derivados de enxofre e resistência da camada e/ou da solução dentro dos poros da camada e resistência de difusão através da camada, que são consistentes com a análise de MEV/EDS em diferentes condições de LPSV. Os valores dos parâmetros de cada componente estão na Tabela 11. A coerência entre os parâmetros do circuito equivalente e a natureza físico-química dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo, a porcentagem dos erros associados a cada parâmetro e os valores de χ^2 em torno de 10^{-3} a 10^{-4} indicam que esses circuitos elétricos equivalentes podem representar a interface eletrodo/solução.

O elemento de fase constante (CPE) substitui o capacitor, C, e é frequentemente usado para representar a capacitância de uma superfície não homogênea ou mesmo com distribuição heterogênea de capacitâncias através de um filme ou camada (JORCIN et al., 2006; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). O CPE consiste em 2 componentes, CPE-T e n já descritos no **item 5.4**.

Tabela 11 – Parâmetros dos ajustes de EIS de cada elemento do circuito elétrico equivalente (Figs. 36A e 36B), e o correspondente desvio entre parênteses obtidos após as LPSVs em diferentes potenciais finais.

Condição Experimental								
LPSV Condição CEE elementos	E _{ocp} 24h	LPSV 0,40V	LPSV 0,585 V	LPSV 0,65V	LPSV 0,68V	LPSV 0,74V	LPSV 0,85V	LPSV 1,0V
R_s / Ω cm²	21 (0,3)	21 (0,3)	41 (1,2)	36 (0,7)	41 (1,0)	44 (1,0)	33 (1,2)	35 (0,2)
R_{sc} / kΩ cm²	3,0 (4,6)	1,0 (22)	0,5 (21)					
C_{sc} / μF cm⁻²	50 (4,3)	108 (18)	7,1 (12)					
CPE_{dl}-T / μF cm⁻² s⁽ⁿ⁻¹⁾	86 (6,2)	27 (3,9)	2,2 (2,9)	7,7 (1,7)	5,7 (2,0)	8,8 (0,8)	5,3 (2,5)	6,0 (0,8)
n	0,82 (0,7)	0,87 (0,4)	0,88 (0,3)	0,88 (0,3)	0,87 (0,3)	0,81 (0,2)	0,90 (0,4)	0,93 (0,1)
R_{ct} / kΩ cm²	7,9 (8,7)	13 (1,3)	19 (2,1)	8,8 (2,4)	41 (10)	43 (1,4)	16 (4,4)	4,6 (2,0)
CPE-T / μF cm⁻² s⁽ⁿ²⁻¹⁾	202 (6,2)	568 (7,8)	34 (2,3)	74 (1,8)	48 (20)	183 (11)	150 (29)	304 (6,2)
n2	0,51 (3,1)	0,51 (4,4)	0,4 (0,5)	0,62 (2,0)	0,50 (30)	0,83 (6,3)	0,77 (27)	0,51 (9,2)
R / kΩ cm²	118 (8,1)	44 (14)	115 (1,6)	65 (3,8)	65 (54)	27 (10)	4,3 (33)	2,4 (10)
χ² / 10⁻³	0,5	0,2	0,8	1,2	2,0	0,7	3,6	0,2

χ² representa a soma dos desvios observados no final do experimento. Os valores entre parênteses correspondentes à divisão em cada parâmetro

Fonte: Autor

Apesar de não estarem apresentados na Fig 36, os diagramas de Bode mostraram uma constante de tempo entre 1-100 Hz para todas as condições estudadas nesta seção, exceto para LPSV +0,585 V/E_{ref}, sendo deslocado para frequências mais altas à medida que o potencial final do LPSV aumenta. Para LPSV +0,585 V/E_{ref} a constante de tempo ocorre entre 100 e 1000 Hz. Os valores dos ângulos de fase desta constante de tempo localizada em média frequência são entre -70 e -80°, indicando um comportamento capacitivo. O semicírculo em média frequência é seguido por outra constante de tempo que apresenta comportamento de difusão para EIS obtido após E_{OCP} 24 h, e após LPSV até +0,40; +0,585; +0,65; +0,68 e 0,74 V/E_{ref}, enquanto para LPSV até +0,85 e +1,0 V/E_{ref} observa-se um comportamento resistivo. Para todas as condições estudadas, a constante de tempo em média frequência é atribuída ao processo de transferência de carga, que inclui a resposta capacitiva da dupla camada elétrica e a resistência da reação de transferência de carga (ct). A constante de tempo na região de baixa frequência ($f < 1$ Hz) está relacionada à resposta dos produtos formados na superfície do eletrodo, que pode estar associada a uma nova reação de transferência de carga (oxidação dos produtos formados durante o LPSV em potenciais maiores), à difusão ou às características elétricas da camada.

Após 24 h de circuito aberto e LPSV até +0,40 V/E_{ref}, a análise da solução indicou $\sim 10^{-6}$ mol L⁻¹ de íons metálicos (Tabela 18), sendo a concentração total de íons de ferro maior para +0,40 V/E_{ref} e quase o dobro de íons de cobre em ambas as condições, indicando que o ferro é preferencialmente dissolvido, o que resulta na formação de uma camada deficiente em metal (GHAHREMANINEZHAD; DIXON; ASSELIN, 2013; MAJUSTE et al., 2012b). Porém, a análise de superfície EDS não mostrou variação da concentração de metais e enxofre para ambas as condições, mas a concentração de ferro diminuiu ca. 4 at% e o enxofre aumentou 6-7 at% em relação à calcopirita pura.

A análise por XPS (Tabela 10), técnica de superfície mais sensível, encontrou tanto para a condição de circuito aberto quanto para +0,40 V/E_{ref} a mesma especiação de enxofre ($S^{2-} > S_2^{2-} > S_n^{2-}/S^0$), a especiação de ferro variou para ambas as condições com diferentes óxidos de ferro e com maior teor de ferro na calcopirita para condição de circuito aberto. Maior quantidade de óxidos de ferro foi detectada para calcopirita pura do que para as condições de circuito aberto e +0,40 V/E_{ref}. A especiação do cobre

indicou poucas mudanças para essas diferentes condições com maior quantidade de espécies de óxido de cobre para circuito aberto e $+0,40 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ em relação à calcopirita pura. A aparente contradição entre a análise EDS e XPS ocorre porque a EDS analisa um pequeno volume diferente da superfície mais externa investigada no XPS, que detecta facilmente a contaminação por oxigênio do ar e espécies de carbono, razão pela qual, muitas vezes se analisa removendo o oxigênio dos cálculos. Considerando o meio ácido salino, os íons metálicos encontrados na solução são provenientes dos óxidos metálicos e da dissolução dos metais da calcopirita, preferencialmente ferro. Então, a presença de óxidos de ferro e cobre detectada pelo XPS após o teste de circuito aberto e $+0,40 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ sugere que pelo menos uma fração de óxidos foi formada após a remoção do eletrodo do meio, sem contribuir para a resposta dos dados de EIS.

Para o LPSV $+0,585 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, a superfície da calcopirita mudou produzindo uma resposta de impedância completamente diferente, a característica de difusão linear semi-infinita não foi mais evidente e o semicírculo atribuído ao comportamento do semicondutor pôde ser removido para se adequar aos dados experimentais. No entanto, o ajuste dos dados experimentais abaixo de 50 mHz revelou-se complicado e o CEE da Figura 53D foi usado para ajustar os dados para $f > 50 \text{ mHz}$, onde o semicírculo incompleto nas frequências mais altas foi associado ao processo de transferência de carga $(CPE//R)_{\text{ct}}$ e um subcircuito $(CPE//R)_{\text{diff}}$ que explica a difusão através da camada porosa ou incompleta, formada na superfície do eletrodo (Fig. 49A). Tanto a concentração de íons ferro(II) quanto de cobre(II) em solução aumentou quase uma ordem de grandeza em comparação com as condições anteriores, coerente com o aumento da corrente anódica na curva LPSV, o que poderia sugerir que a camada empobrecida de metal pode estar se aprofundando.

Trabalhos recentes sobre as propriedades de camadas de calcopirita deficiente em metal sugeriram que a condutividade aumenta e o caráter semicondutor da calcopirita quase desaparece (MIKHLIN et al., 2017a), o que poderia justificar o uso de CEE da Fig. 36D. A concentração superficial (EDS) de enxofre diminuiu de 46 at.% para 35 at.%, do ferro aumentou cerca de 5 at.% e do cobre não variou. Comparando os resultados de XPS para as condições descritas acima (24 h de imersão e LPSV até $+0,40 \text{ V}/E_{\text{ref}}$) com LPSV $+0,585 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, os seguintes aspectos são revelados (Tabela 10). Tanto as quantidades de mono quanto de dissulfeto diminuíram, e

polissulfeto/enxofre elementar aumentaram, além da detecção de espécies de fosfato de ferro e SO_x^{2-} . As espécies de ferro e cobre mostraram percentagens equivalentes às aquelas obtidas após LPSV +0,40 V/ E_{ref} . A camada de fosfato de ferro cobriu parcialmente a superfície, o ferro continuou sendo dissolvido, formaram-se espécies de enxofre mais oxidadas (polissulfetos/ S^0 e SO_x^{2-}).

Os diagramas de EIS obtidos após LPSV +0,65, +0,68 e 0,74 V/ E_{ref} mostraram um aumento no semicírculo capacitivo sem alterar significativamente o ângulo de fase (máximo $\sim -70^\circ$) para a constante de tempo na frequência média (1-100 Hz), que é atribuída ao processo de transferência de carga. Esta constante de tempo é seguida por pelo menos outra constante de tempo em baixa frequência que pode envolver difusão através da camada que representa a superfície modificada (Fig. 36B).

Os valores de R_{SC} decaem entre E_{OCP} e LPSV +0,585 V/ E_{ref} , (Tabela 11) indicando que à medida que o potencial dos ensaios de LPSV aumenta a resistência relacionada à camada de carga espacial diminui. Portanto, a cinética lenta da lixiviação da calcopirita em potenciais próximos ao E_{OCP} deve ser atribuída ao comportamento semicondutor do tipo n do mineral. Para o semicondutor existe um excesso de densidade de carga em uma região desde uma distância dentro do mineral até sua superfície. Densidade de carga em excesso na superfície sólida (região espacial de distribuição de carga) resulta em uma "curvatura das bandas" na interface mineral/ar ou solução, e essa característica modifica a estrutura do material (CRUNDWELL, 1988, 2015). Esses resultados são consistentes com propostas anteriores (CRUNDWELL, 2015; GHahremaninezhad; ASSELIN; DIXON, 2010). O subcircuito $\text{CPE}_{\text{dl}}//R_{\text{ct}}$ corresponde às reações de oxidação do mineral/produtos de reações ocorridas em potenciais mais baixos e à redução do oxigênio em potencial de circuito aberto. Em baixa frequência, o subcircuito $\text{CPE}//R$ está relacionado a um processo de difusão.

Os diagramas de EIS obtidos para LPSV acima de $E \geq +0,65$ V/ E_{ref} foram ajustados com o CEE da Fig. 36D. O primeiro subcircuito foi atribuído à oxidação superficial composta pela admitância da dupla camada elétrica ($\text{CPE}_{\text{dl-T}}$, proporcional à capacitância), o expoente n e a resistência de transferência de carga, R_{ct} , e o segundo $\text{CPE}//R$ subcircuito foi relacionado às propriedades da camada. Os valores de $\text{CPE}_{\text{dl-T}}$ e n não apresentaram variação significativa para as diferentes condições experimentais, variando de 5,3 a 8,8 $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$, e de 0,81 a 0,93, respectivamente,

mesmo considerando que diferentes processos eletroquímicos ocorreram na superfície. O subcircuito externo foi associado à presença de uma camada que é uma camada porosa enriquecida em S que aumenta com o potencial aplicado pelo menos até $+0,85 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. A admitância, CPE-T, da camada enriquecida com S aumenta gradualmente de 74 para $304 \mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$ com o aumento do potencial aplicado, sugerindo um aumento da espessura da camada; o expoente, n_2 oscilou indicando alterações nas propriedades elétricas da camada e os valores de resistência correspondentes (Tabela 11) diminuíram em uma ordem de grandeza do LPSV $+0,65 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ para $+1,0 \text{ V}/E_{\text{ref}}$, refletindo o aumento da porosidade e/ou condutividade desta camada. Portanto, essa camada não pode ser considerada passiva, o que é reforçado pelos resultados de Klauber que mostraram não cessar a dissolução do mineral na presença de camada à base de enxofre (KLAUBER, 2008).

5.6.4 Explicação dos resultados de Impedância Eletroquímica e Circuito elétrico Equivalente

Os ensaios de LPSV indicaram que entre $0,25$ e $0,5 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ a superfície da calcopirita apresenta baixíssima atividade, causando baixa dissolução do mineral com razão de íons Fe/Cu de 3 em solução e sem alteração significativa no teor de superfície (Fig. 29, Tabela 9). Este resultado pode ser atribuído à dissolução de óxidos-hidróxidos de ferro formados durante a preparação da amostra e íons de cobre da estrutura defeituosa de calcopirita. O XPS de calcopirita “branco” mostra a presença de monossulfeto (S^{2-}) em sua estrutura.

Para potenciais mais altos a corrente continua aumentando, então, esses resultados não suportam a formação de uma camada passiva para $E \geq 0,5 \text{ V}/E_{\text{ref}}$. De acordo com Crundwell (2015), no potencial linear entre $+0,25$ e $+0,50 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ existe na calcopirita uma camada de depleção espacial de carga do semiconductor tipo n, onde a corrente é bloqueada por falta de sobreposição dos níveis de energia do semiconductor (CRUNDWELL, 2015), o que requer um aumento do potencial para dissolver o mineral. Nossos resultados parecem concordar com essa proposição. Como o ferro é dissolvido em maior quantidade que o cobre desde o potencial de circuito aberto até $E \geq 0,5/E_{\text{ref}}$, espécies como $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$ são, provavelmente, formadas e já foram propostas na literatura (GHAHREMANINEZHAD; ASSELIN; DIXON, 2010; HACKL et al., 1995), embora sua formação seja difícil de demonstrar. O comportamento do semiconductor tem um efeito importante na dissolução da

calcopirita, mas deve se considerar que a dissolução preferencial dos metais sem a produção de espécies de enxofre solúveis torna cada vez mais difícil o acesso aos metais, exigindo difusão no estado sólido ou penetração de eletrólitos através dos poros do mineral. Os dados do Apêndice ajudam a mostrar esse comportamento tipo n do mineral (Fig. A1).

Esse comportamento pode estar relacionado a uma camada deficiente de metal inicialmente formada, o que diminuiria a cinética de dissolução da calcopirita (MIKHLIN et al. 2017a; 2004). Esses resultados apontam para uma combinação do modelo de semicondutor proposto por Crundwell para explicar a lenta dissolução inicial da calcopirita e do modelo de formação de camada deficiente de metal com difusão no estado sólido sugerido por Mikhlin et al. para explicar as dificuldades na continuidade da dissolução. No entanto, aumentando o potencial para formar espécies de enxofre solúveis e, então, a camada empobrecida de metal deve diminuir, permitindo a dissolução contínua do mineral. Na presença de íons fosfato, o sal de FePO_4 é formado juntamente com enxofre elementar e provavelmente covelita, além de espécies oxidadas de enxofre solúveis principalmente para potenciais superiores a $0,7 \text{ V/E}_{\text{ref}}$. A formação de fosfato é consistente com a observação feita por vários trabalhos (LARA et al., 2015; YANG; HARMER; CHEN, 2014). A camada de fosfato aumenta a resistência à dissolução e os gráficos de Bode na região de baixa frequência sugerem difusão de íons através de uma camada, mas esta camada não impede a dissolução do mineral, uma vez que a quantidade de ferro e cobre em solução aumenta em torno de uma ordem de grandeza, quando a variação de potencial foi de apenas 30 mV ($E = +0,65$ a $+0,68 \text{ V/E}_{\text{ref}}$).

As análises de XPS confirmaram a formação de fosfato de ferro, várias espécies de enxofre como monossulfeto (S^{2-}) que podem estar relacionadas a sulfetos deficientes de metal e dissulfeto (S_2^{2-}) provavelmente envolvidos na formação de covelita/calcocita e foi sugerida a formação de espécies de enxofre oxidado ($\text{SO}_x^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$). Em $+0,74 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ observou-se baixo teor de S^{2-} , S_2^{2-} e maior teor de S^0 e espécies derivadas SO_x^{2-} .

O aumento de íons ferrosos e cúpricos em solução ($E \geq +0,68 \text{ V/E}_{\text{ref}}$) favorece e fortalece a hipótese da dissolução da calcopirita com base no mecanismo proposto por Hiroyoshi et al. (2000), segundo o qual algumas proporções de íons Fe(II) e Cu(II) em solução ajudam manter os potenciais redox da solução em valores baixos e

adequados, aumentando a dissolução mineral (HIROYOSHI et al., 2000). O efeito do E_{redox} (por adição de íons Fe^{2+} à solução) na lixiviação química da calcopirita foi previamente demonstrado no nosso grupo (RISSONI TOLEDO et al., 2022; SANTOS et al., 2017). Assim, o aumento dos íons ferrosos e cúpricos em solução está relacionado principalmente à dissolução direta da calcopirita e da covelita. O aumento adicional no potencial de oxidação leva a maiores concentrações de íon cobre e ferro em solução. Assim, o ferro praticamente não foi detectado na superfície (+1 V/ E_{ref}), o cobre foi inferior a 7 at.% e o sinal de enxofre aumentou para ~ 75 at.% de acordo com as análises de MEV/EDS e XPS. A detecção de S^0 , SO_4^{2-} e espécies SO_x^{2-} confirma a oxidação do enxofre e a contínua oxidação da calcopirita.

6 CONCLUSÕES

Os estudos desenvolvidos nesta tese permitiram descrever qualitativa e quantitativamente os principais processos de eletrodo de calcopirita em solução salina ácida, com o suporte da análise morfológica, identificação das principais espécies formadas na superfície do eletrodo e quantificação dos íons cobre e ferro em solução. Essas informações lançaram luz na compreensão dos vários processos que ocorrem num intervalo de potencial entre $\pm 1,5$ V/E_{ref}. Os diferentes estudos mostraram que não houve indicativo de formação de camada passiva e nenhum subproduto formado foi capaz de bloquear ou interromper a dissolução mineral.

Os ensaios de voltametria cíclica mostraram que para potenciais $E \geq +0,80$ V/E_{ref} a dissolução da calcopirita é mais efetiva, com liberação dos íons metálicos para a solução e ocorre a oxidação do enxofre da superfície, com o estado de oxidação ≥ 0 . O aumento significativo da corrente catódica acontece em potenciais inferiores a $-0,75$ V/E_{ref} e com as diferentes caracterizações da superfície, esta região está relacionada com a redução de compostos de cobre podendo formar cobre metálico na superfície do eletrodo. Os estudos com ensaios eletroquímicos, e posteriormente, a caracterização da superfície mostraram que para potenciais $E \geq +0,68$ V/E_{ref} a calcopirita é dissolvida, formando diferentes compostos com o enxofre oxidado na superfície e liberando íons de Cu e Fe em solução.

A adição de íons cobre e/ou ferro em solução mostrou que eles influenciam fortemente a resposta eletroquímica da calcopirita, modificando picos de oxidação e redução, ativando a superfície e facilitando a extração dos íons metálicos. Para os estudos de impedância e ruído eletroquímico foi observado que há um ligeiro aumento nos valores de resistência com o tempo de ensaio, exceto para a condição de adição de $200 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(II)} + 100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu(II)}$, mostrando que essa proporção pode levar a maior dissolução da calcopirita. Os ajustes dos dados de impedância por circuito elétrico equivalente mostraram-se eficientes para avaliar os processos que ocorre na interfase mineral/solução, e demonstraram a influência de cada íon em solução, sendo que o ferro(II) parece acelerar principalmente o desaparecimento do comportamento semicondutor do mineral, enquanto os íons cobre(II) juntamente com os íons ferro(II) influem na dissolução do mineral.

Para o estudo eletroquímico com baixa velocidade de varredura ($v = 0,01 \text{ mV s}^{-1}$), as análises morfológicas e de superfície, e as análises de solução permitiram associar as mudanças na composição da superfície e a extração de metais do mineral e tirar as seguintes conclusões:

(a) Para $E < +0,5 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ ocorre uma pequena modificação da superfície do mineral, obtendo uma dissolução muito baixa de ferro e cobre e essa lenta dissolução foi atribuída ao comportamento semicondutor do mineral do tipo n e a formação de camada deficiente em metal com dissolução preferencial de ferro. As principais espécies de S encontradas foram sulfeto (~63 at.%), dissulfeto (~30 at.%) e polissulfeto (~7 at.%) pertencentes à estrutura comum da calcopirita.

(b) Para potenciais entre +0,50 a +0,74 V/E_{ref} é formado um filme rico em fosfato de férrico, ainda com baixa dissolução de íons em solução ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) até o potencial de +0,65 V/E_{ref} . Para $E \geq +0,65 \text{ V/E}_{\text{ref}}$ há um aumento constante da corrente e o filme de fosfato de ferro dissolve-se até não ser detectado. As análises de XPS mostraram que os principais produtos formados nessa faixa de potencial foram polissulfetos/enxofre elementar e espécies solúveis de enxofre, além do sal fosfato de ferro. Em torno de +0,68 V/E_{ref} observou-se um grande aumento de íons metálicos em solução, e as espécies de enxofre com estado de oxidação acima de zero predominaram na superfície, comportamento observado até +1 V/E_{ref} , obtendo as maiores quantidade dos íons em solução.

(c) A partir dos diversos ensaios eletroquímicos, das diferentes caracterizações das espécies identificadas na superfície da calcopirita e formação do gás H_2S caracterizado pelo odor e reação com nitrato de prata e informações de diversos trabalhos da literatura foram apresentadas as prováveis reações químicas/eletroquímicas que geraram os produtos identificados.

(d) A formação de uma camada passiva na superfície da calcopirita não encontra respaldo com base nos resultados eletroquímicos, análise de superfície e solução obtidos neste trabalho e propõe-se que a lenta dissolução da calcopirita está atrelada a dois fatores, ao comportamento semicondutor do tipo-n do mineral e lenta difusão dos íons metálicos do interior do material para a superfície quando há significativa depleção de metais.

REFERÊNCIAS

- ALLEN J. BARD AND LARRY R. FAULKNER. A Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York: Wiley, 2001, 2nd ed. **Russian Journal of Electrochemistry**, [s. l.], v. 38, n. 12, p. 809, 2002. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1021637209564>>
- ALMEIDA, T. D. C.; GARCIA, E. M.; DA SILVA, H. W. A.; MATENCIO, T.; LINS, V. D. F. C. Electrochemical study of chalcopirite dissolution in sulfuric, nitric and hydrochloric acid solutions. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 149, p. 25–33, 2016.
- ARENA, F. A.; SUEGAMA, P. H.; BEVILAQUA, D.; DOS SANTOS, A. L. A.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Simulating the main stages of chalcopirite leaching and bioleaching in ferrous ions solution: An electrochemical impedance study with a modified carbon paste electrode. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 92, p. 229–241, 2016.
- BARROZO, S.; PERES, R. N.; WITZLER, J. M.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S. Electrochemical noise analysis to obtain the R_{sn} value via FFT using Excel. [s. l.], v. 45, n. 4, p. 57–70, 2020. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42964416005>>. Acesso em: 24 abr. 2022.
- BERTOCCI, U.; GABRIELLI, C.; HUET, F.; KEDDAM, M.; ROUSSEAU, P. Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements: II. Experimental Tests. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 144, n. 1, p. 37–43, 1997. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1837362>>. Acesso em: 24 abr. 2022.
- BEVILAQUA, D.; ACCIARI, H. A.; ARENA, F. A.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; FILHO, G. T.; JÚNIOR, O. G. Utilization of electrochemical impedance spectroscopy for monitoring bornite (Cu_5FeS_4) oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 254–262, 2009. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2008.07.010>>
- BEVILAQUA, D.; ACCIARI, H. A.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; TREMILIOSI FILHO, G.; GARCIA, O. Electrochemical noise analysis of bioleaching of bornite (Cu_5FeS_4) by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 83, n. 1–4, p. 50–54, 2006.
- BEVILAQUA, D.; ACCIARI, H. A.; BENEDETTI, A. V.; GARCIA, O. Electrochemical techniques used to study bacterial-metal sulfides interactions in acidic environments.

Microbial Processing of Metal Sulfides, [s. l.], p. 59–76, 2007.

BEVILAQUA, D.; GARCIA, O.; TUOVINEN, O. H. Oxidative dissolution of bornite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 101–106, 2010.

BEVILAQUA, D.; LAHTI, H.; SUEGAMA, P. H.; GARCIA, O.; BENEDETTI, A. V.; PUHAKKA, J. A.; TUOVINEN, O. H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors.

Hydrometallurgy, [s. l.], v. 138, p. 1–13, 2013.

BOBADILLA-FAZZINI, R. A.; POBLETE-CASTRO, I. Biofilm Formation Is Crucial for Efficient Copper Bioleaching From Bornite Under Mesophilic Conditions: Unveiling the Lifestyle and Catalytic Role of Sulfur-Oxidizing Bacteria. **Frontiers in microbiology**, [s. l.], v. 12, 2021. Disponível em:

<<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34745072/>>. Acesso em: 21 abr. 2022.

CAI, M. Oxidation of Zinc in Alkaline Solutions Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 143, n. 12, p. 3895, 1996. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837313>>

CHANG-LI, L.; JIN-LAN, X.; ZHEN-YUAN, N.; YI, Y.; CHEN-YAN, M. Effect of sodium chloride on sulfur speciation of chalcopyrite bioleached by the extreme thermophile *Acidianus manzaensis*. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 110, p. 462–467, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.084>>

CHIALVO, A. C.; TRIACA, W. E.; ARVIA, A. J. Changes in the electrochemical response of noble metals produced by square-wave potential perturbations. A new technique for the preparation of reproducible electrode surfaces of interest in electrocatalysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 146, n. 1, p. 93–108, 1983.

CHOI, W. K.; TORMA, A. E.; OHLIN, R. W.; GHALI, E. Electrochemical aspects of zinc sulphide leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 33, n. 1–2, p. 137–152, 1993.

CHRISTOPHER, B.; BRETT, A. M. Principles, Methods, and Applications. In: **ElectroChemistry Principles, Methods, and Applications**. [s.l: s.n.]. p. 444.

CONNOR, G. M. O. Fundamentals of Chalcopyrite Dissolution in Alkaline Glycine Solutions. [s. l.], n. October, 2018.

COTTIS, R. A. Interpretation of Electrochemical Noise Data. **Corrosion**, [s. l.], v. 57,

n. 3, p. 265–285, 2001. Disponível em:

<<https://meridian.allenpress.com/corrosion/article/57/3/265/161227/Interpretation-of-Electrochemical-Noise-Data>>. Acesso em: 24 abr. 2022.

CRUNDWELL, F. K. Kinetics and mechanism of the oxidative dissolution of a zinc sulphide concentrate in ferric sulphate solutions. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 19, n. 2, p. 227–242, 1987.

CRUNDWELL, F. K. The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 155–190, 1988.

CRUNDWELL, F. K. The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 139, p. 132–148, 2013.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.08.003>>

CRUNDWELL, F. K. The semiconductor mechanism of dissolution and the pseudo-passivation of chalcopirite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 279–288, 2015. Disponível em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1879139515Y.0000000007>>

CRUNDWELL, F. K. The impact of light on understanding the mechanism of dissolution and leaching of sphalerite (ZnS), pyrite (FeS₂) and chalcopirite (CuFeS₂). **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 161, p. 106728, 2021.

CRUNDWELL, F. K.; BRYSON, L. J.; VAN ASWEGEN, A.; KNIGHTS, B. D. H. Effect of chopped light on the dissolution and leaching of chalcopirite. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 160, p. 106703, 2021.

CRUNDWELL, F. K.; VAN ASWEGEN, A.; BRYSON, L. J.; BILEY, C.; CRAIG, D.; MARSICANO, V. D.; KEARTLAND, J. M. The effect of visible light on the dissolution of natural chalcopirite (CuFeS₂) in sulphuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 158, p. 119–131, 2015.

DE LEVIE, R. On impedance measurements: The determination of the double layer capacitance in the presence of an electrode reaction. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 395–402, 1965. a.

DE LEVIE, R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 113–130, 1965. b.

DE LEVIE, R. Fractals and rough electrodes. **Journal of Electroanalytical**

Chemistry, [s. l.], v. 281, n. 1–2, p. 1–21, 1990.

DELFINO, F. **Espectroscopia de impedância eletroquímica da biodissolução da calcopirita na presença de íons ferrosos**. 2015. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, [s. l.], 2015.

DUTRIZAC, J. E. The kinetics of dissolution of chalcopirite in ferric ion media.

Metallurgical Transactions B, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 431–439, 1978.

DUTRIZAC, J. E. Elemental Sulphur Formation During the Ferric Sulphate Leaching of Chalcopirite. [s. l.], v. 28, n. 4, p. 337–344, 1989.

DUTRIZAC, J. E. Ferric ion leaching of chalcopirites from different localities. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 20, n. 12, p. 303–309, 1991.

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

FONDELL, M.; GORGOI, M.; BOMAN, M.; LINDBLAD, A. Surface modification of iron oxides by ion bombardment – Comparing depth profiling by HAXPES and Ar ion sputtering. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, [s. l.], v. 224, p. 23–26, 2018.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. Third ed. Singapore: McGraw-Hill International Editions, 1987.

GARCÍA-MEZA, J. V.; FERNÁNDEZ, J. J.; LARA, R. H.; GONZÁLEZ, I. Changes in biofilm structure during the colonization of chalcopirite by Acidithiobacillus thiooxidans. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 97, n. 13, p. 6065–6075, 2013. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-012-4420-6>>. Acesso em: 21 abr. 2022.

GHAHREMANINEZHAD, A.; ASSELIN, E.; DIXON, D. G. Electrochemical evaluation of the surface of chalcopirite during dissolution in sulfuric acid solution.

Electrochimica Acta, [s. l.], v. 55, n. 18, p. 5041–5056, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.052>>

GHAHREMANINEZHAD, A.; DIXON, D. G.; ASSELIN, E. Kinetics of the ferric-ferrous couple on anodically passivated chalcopirite (CuFeS_2) electrodes.

Hydrometallurgy, [s. l.], v. 125–126, p. 42–49, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.05.004>>

GHAHREMANINEZHAD, A.; DIXON, D. G.; ASSELIN, E. Electrochemical and XPS

analysis of chalcopyrite (CuFeS_2) dissolution in sulfuric acid solution.

Electrochimica Acta, [s. l.], v. 87, p. 97–112, 2013. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.119>>

GÓMEZ, C.; FIGUEROA, M.; MUÑOZ, J.; BLÁZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A.

Electrochemistry of chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 43, n. 1–3, p. 331–344, 1996. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304386X96000102>>

GU, G.; HU, K.; ZHANG, X.; XIONG, X.; YANG, H. The stepwise dissolution of

chalcopyrite bioleached by *Leptospirillum ferriphilum*. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 103, p. 50–57, 2013. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.051>>

HACKL, R. P.; DREISINGER, D. B.; PETERS, E.; KING, J. A. Passivation of

chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 39, n. 1–3, p. 25–48, 1995.

HARMER, S. L.; THOMAS, J. E.; FORNASIERO, D.; GERSON, A. R. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. **Geochimica et**

Cosmochimica Acta, [s. l.], v. 70, n. 17, p. 4392–4402, 2006.

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**, [s. l.], v. 63, n. 3, p. 257–267, 2002.

HIROYOSHI, N.; KUROIWA, S.; MIKI, H.; TSUNEKAWA, M.; HIRAJIMA, T.

Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 74, n. 1–2, p. 103–116, 2004.

HIROYOSHI, N.; MIKI, H.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. Model for ferrous-

promoted chalcopyrite leaching. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 31–38, 2000.

HOLLIDAY, R. I.; RICHMOND, W. R. An electrochemical study of the oxidation of

chalcopyrite in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 288, n. 1–2, p. 83–98, 1990.

HOLMES, P. R.; CRUNDWELL, F. K. Polysulfides do not cause passivation: Results from the dissolution of pyrite and implications for other sulfide minerals.

Hydrometallurgy, [s. l.], v. 139, p. 101–110, 2013. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.07.006>>

- HORTA, D. G.; ACCIARI, H. A.; BEVILAQUA, D.; BENEDETTI, A. V.; GARCIA JR., O. The Effect of Chloride Ions and A. Ferrooxidans on the Oxidative Dissolution of the Chalcopyrite Evaluated by Electrochemical Noise Analysis (ENA). **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 71–73, p. 397–400, 2009. b. Disponível em: <<https://www.scientific.net/AMR.71-73.397>>. Acesso em: 17 ago. 2021.
- HORTA, D. G.; BEVILAQUA, D.; ACCIARI, H. A.; GARCIA, O.; BENEDETTI, A. V.; QUÍMICA, I. De; PAULISTA, U. E.; SP, A. Artigo. [s. l.], v. 32, n. 7, p. 1734–1738, 2009. c.
- HORTA, D. G.; BEVILÁQUA, D.; ACCIARI, H. A.; JÚNIOR, O. G.; BENEDETTI, A. V. Optimization of the use of carbon paste electrodes (cpe) for electrochemical study of the chalcopyrite. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 7, 2009. d.
- HUANG, X.; ZHU, T.; DUAN, W.; LIANG, S.; LI, G.; XIAO, W. Comparative studies on catalytic mechanisms for natural chalcopyrite-induced Fenton oxidation: Effect of chalcopyrite type. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 381, n. May 2019, 2020.
- HURTADO, M. R. F.; BENEDETTI, A. V.; SUMODJO, P. T. A. Electrochemical Studies with Copper-Based Alloys: Open-Circuit Potential Oscillations in Alkaline Media. **Journal of the Electrochemical Society**, [s. l.], 1993.
- JAYARAJ, B.; DESAI, V. H.; LEE, C. K.; SOHN, Y. H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous ZrO₂-8 wt.% Y₂O₃ and thermally grown oxide on nickel aluminide. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 372, n. 1–2, p. 278–286, 2004.
- JORCIN, J. B.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. In: ELECTROCHIMICA ACTA 2006, **Anais...** [s.l: s.n.]
- KAMBARA, T. Optical Properties of a Magnetic Semiconductor: Chalcopyrite CuFeS. II. Calculated Electronic Structures of CuGaS₂:Fe and CuFeS₂. **Journal of the Physical Society of Japan**, [s. l.], v. 36, n. 6, p. 1625–1635, 1974.
- KHOSHKHOO, M.; DOPSON, M.; SHCHUKAREV, A.; SANDSTRÖM, Å. Chalcopyrite leaching and bioleaching: An X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) investigation on the nature of hindered dissolution. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 149, p. 220–227, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.012>>

KLAUBER, C. Fracture-induced reconstruction of a chalcopyrite (CuFeS_2) surface. **Surface and Interface Analysis**, [s. l.], v. 35, n. 5, p. 415–428, 2003.

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**, [s. l.], v. 86, n. 1–4, p. 1–17, 2008.

KLAUBER, C.; PARKER, A.; VAN BRONSWIJK, W.; WATLING, H. Sulphur speciation of leached surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 62, p. 65–94., 2001. a.

KLAUBER, C.; PARKER, A.; VAN BRONSWIJK, W.; WATLING, H. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by x-ray photoelectron spectroscopy. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 62, n. 1–4, p. 65–94, 2001. b.

LARA, R. H.; GARCÍA-MEZA, J. V.; GONZÁLEZ, I.; CRUZ, R. Influence of the surface speciation on biofilm attachment to chalcopyrite by *Acidithiobacillus thiooxidans*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 97, n. 6, p. 2711–2724, 2013.

LARA, R. H.; VAZQUEZ-ARENAS, J.; RAMOS-SANCHEZ, G.; GALVAN, M.; LARTUNDO-ROJAS, L. Experimental and Theoretical Analysis Accounting for Differences of Pyrite and Chalcopyrite Oxidative Behaviors for Prospective Environmental and Bioleaching Applications. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 32, p. 18364–18379, 2015.

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**, [s. l.], v. 197–198, p. 1–32, 2013.

LIANG, C. L.; XIA, J. L.; YANG, Y.; NIE, Z. Y.; ZHAO, X. J.; ZHENG, L.; MA, C. Y.; ZHAO, Y. D. Characterization of the thermo-reduction process of chalcopyrite at 65 °C by cyclic voltammetry and XANES spectroscopy. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 107, n. 1–2, p. 13–21, 2011.

LIANG, C. L.; XIA, J. L.; ZHAO, X. J.; YANG, Y.; GONG, S. Q.; NIE, Z. Y.; MA, C. Y.; ZHENG, L.; ZHAO, Y. D.; QIU, G. Z. Effect of activated carbon on chalcopyrite bioleaching with extreme thermophile *Acidianus manzaensis*. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 105, n. 1–2, p. 179–185, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.07.012>>

LIU, Q.; LI, H. Electrochemical behaviour of chalcopyrite (CuFeS_2) in FeCl_3 solution at room temperature under differential stress. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 98, n. 1–2, p. 82–88, 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2010.10.010>>

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO_2 : a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** 2011 **61:1**, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 1–7, 2011.

Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-011-2582-9>>.

Acesso em: 23 abr. 2022.

MA, Y.; CHEN, M. Combined SECM and spectroscopy investigation of the interfacial chemistry of chalcopyrite during anodic oxidation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], p. 140393, 2022. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468622005552>>. Acesso em: 23 abr. 2022.

MAJUSTE, D.; CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASARE, K.; DANTAS, M. S. S.

Quantitative assessment of the effect of pyrite inclusions on chalcopyrite electrochemistry under oxidizing conditions. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 113–114, p. 167–176, 2012. a. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.020>>

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**, [s. l.], v. 111–112, n. 1, p. 114–123, 2012. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.11.003>>

MANSFELD, F. The use of electrochemical techniques for the investigation and monitoring of microbiologically influenced corrosion and its inhibition - A review. In: MATERIALS AND CORROSION 2003, **Anais...** [s.l.: s.n.]

MANSFELD, F.; HAN, L. T.; LEE, C. C.; CHEN, C.; ZHANG, G.; XIAO, H. Analysis of electrochemical impedance and noise data for polymer coated metals. **Corrosion Science**, [s. l.], 1997.

MANSFELD, F.; LEE, C. C. The Frequency Dependence of the Noise Resistance for Polymer-Coated Metals. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 144, n. 6, p. 2068–2071, 1997. Disponível em:

<<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1837743>>. Acesso em: 24 abr. 2022.

MAYEDA, E. A.; MILLER, L. L.; WOLF, J. F. Electrooxidation of Benzylic Ethers, Esters, Alcohols, and Phenyl Epoxides. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 94, n. 19, p. 6812–6816, 1972.

MCCARRON, J. J.; WALKER, G. W.; BUCKLEY, A. N. An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of chalcopryite and pyrite surfaces after conditioning in sodium sulfide solutions. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], 1990.

MIELCZARSKI, J. A.; CASES, J. M.; ALNOT, M.; EHRHARDT, J. J. XPS characterization of chalcopryite, tetrahedrite, and tennantite surface products after different conditioning. 1. aqueous solution at pH 10. **Langmuir**, [s. l.], v. 12, n. 10, p. 2519–2530, 1996. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001539712&partnerID=tZOtx3y1>>

MIKHLIN, Y. L.; TOMASHEVICH, Y. V.; ASANOV, I. P.; OKOTRUB, A. V.; VARNEK, V. A.; VYALIKH, D. V. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopryite (CuFeS₂) reacted in acidic solutions. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 225, n. 1–4, p. 395–409, 2004.

MIKHLIN, Y.; NASLUZOV, V.; ROMANCHENKO, A.; TOMASHEVICH, Y.; SHOR, A.; FÉLIX, R. Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopryite (CuFeS₂): Hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 2749–2759, 2017. a.

MIKHLIN, Y.; ROMANCHENKO, A.; TOMASHEVICH, Y. Surface and interface analysis of iron sulfides in aqueous media using X-ray photoelectron spectroscopy of fast-frozen dispersions. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 549, n. December 2020, 2021.

NASLUZOV, V.; SHOR, A.; ROMANCHENKO, A.; TOMASHEVICH, Y.; MIKHLIN, Y. DFT + U and Low-Temperature XPS Studies of Fe-Depleted Chalcopryite (CuFeS₂) Surfaces: A Focus on Polysulfide Species. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 123, n. 34, p. 21031–21041, 2019.

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 chalcopryite. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 53, n. 14, p. 4889–4899, 2008.

NICOL, M. The initial stages of the dissolution of chalcopryrite in chloride solutions : Validity of mixed potential model and comparison with sulfate solutions.

Hydrometallurgy, [s. l.], v. 204, n. July, p. 105721, 2021. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105721>>

NICOL, M. J. The anodic behaviour of chalcopryrite in chloride solutions: Overall features and comparison with sulfate solutions. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 169, p. 321–329, 2017. a. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.009>>

NICOL, M. J. The use of impedance measurements in the electrochemistry of the dissolution of sulfide minerals. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 169, p. 99–102, 2017. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.013>>

NICOL, M. J. The electrochemistry of chalcopryrite in alkaline solutions.

Hydrometallurgy, [s. l.], v. 187, n. March, p. 134–140, 2019. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.016>>

NICOL, M.; MIKI, H.; ZHANG, S. The anodic behaviour of chalcopryrite in chloride solutions: Voltammetry. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 171, n. May, p. 198–205, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.008>>

NICOL, M.; ZHANG, S. The anodic behaviour of chalcopryrite in chloride solutions: Potentiostatic measurements. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 167, p. 72–80, 2017.

O'CONNOR, G. M.; EKSTEEN, J. J. **A critical review of the passivation and semiconductor mechanisms of chalcopryrite leaching**, 2020.

O'CONNOR, G. M.; LEPKOVA, K.; EKSTEEN, J. J.; ORABY, E. A. Electrochemical behaviour and surface analysis of chalcopryrite in alkaline glycine solutions.

Hydrometallurgy, [s. l.], v. 182, n. May, p. 32–43, 2018.

OGUCHI, T.; SATO, K.; TERANISHI, T. Optical Reflectivity Spectrum of a CuFeS₂ Single Crystal. **Journal of the Physical Society of Japan**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 123–128, 1980.

OLVERA, O. G.; QUIROZ, L.; DIXON, D. G.; ASSELIN, E. Electrochemical dissolution of fresh and passivated chalcopryrite electrodes. Effect of pyrite on the reduction of Fe³⁺ ions and transport processes within the passive film.

Electrochimica Acta, [s. l.], v. 127, p. 7–19, 2014.

OLVERA, O. G.; REBOLLEDO, M.; MORA, N.; DIXON, D. G.; ASSELIN, E. Electrochemical dissolution of chalcopryrite in the presence of thiourea and

- formamidine disulfide. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 179, p. 110–117, 2018.
- ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: **THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY SERIES**. [s.l: s.n.]. p. 236.
- PARKER, A.; KLAUBER, C.; KOUKIANOS, A.; WATLING, H. R.; VAN BRONSWIJK, W. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. In: HYDROMETALLURGY 2003, **Anais...** [s.l: s.n.]
- PERES, R. N. **ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CALCOPIRITA EM SOLUÇÃO SALINA ÁCIDA UTILIZADA EM BIOLIXIVIAÇÃO**. 2016. Universidade Estadual Paulista, [s. l.], 2016.
- POLATIDES, C.; DORTSIU, M.; KYRIACOU, G. Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis. In: ELECTROCHIMICA ACTA 2005, **Anais...** [s.l: s.n.]
- RISSONI TOLEDO, A. G.; TAYAR, S. P.; ARENA, F. A.; BENEDETTI, A. V.; BEVILAQUA, D. New insights into oxidative-reductive leaching of chalcopyrite concentrate using a central composite factorial design. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 180, p. 107467, 2022.
- RITTER, S.; HUET, F.; COTTIS, R. A. Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 63, n. 4, p. 297–302, 2012. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/maco.201005839>>. Acesso em: 24 abr. 2022.
- SANDSTRÖM, Å.; SHCHUKAREV, A.; PAUL, J. XPS characterisation of chalcopyrite chemically and bio-leached at high and low redox potential. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 18, n. 5, p. 505–515, 2005.
- SANTOS, A. L. A.; ARENA, F. A.; BENEDETTI, A. V.; BEVILAQUA, D. Effect of redox potential on chalcopyrite dissolution imposed by addition of ferrous ions. **Eclética Química Journal**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 40, 2017. Disponível em: <<http://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/ecletica/article/view/33>>
- SASAKI, K.; NAKAMUTA, Y.; HIRAJIMA, T.; TUOVINEN, O. H. Raman characterization of secondary minerals formed during chalcopyrite leaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 95, n. 1–2, p. 153–158, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.009>>
- SASAKI, K.; TAKATSUGI, K.; TUOVINEN, O. H. Spectroscopic analysis of the

bioleaching of chalcopyrite by *Acidithiobacillus caldus*. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 127–128, p. 116–120, 2012.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steel, 2. edition**. Second ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

TEHRANI, M. E. H. N.; NADERI, H.; RASHCHI, F. Electrochemical study and XPS analysis of chalcopyrite dissolution in sulfuric acid in the presence of ethylene glycol. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 369, 2021.

UHLIG, H. H. History of Passivity, Experiments and Theories. In: FRANKENTHAL, R. P.; KRUGER, J. (Eds.). **Passivity of Metals**. The Electr ed. New York: Princeton, 1978. p. 1–28.

VIRAMONTES-GAMBOA, G.; PEÑA-GOMAR, M. M.; DIXON, D. G. Electrochemical hysteresis and bistability in chalcopyrite passivation. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 105, n. 1–2, p. 140–147, 2010.

VIRAMONTES-GAMBOA, G.; RIVERA-VASQUEZ, B. F.; DIXON, D. G. The Active-Passive Behavior of Chalcopyrite. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 154, n. 6, p. C299, 2007. Disponível em:
<<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2721782>>

VIRAMONTES-GAMBOA, G.; RIVERA-VÁSQUEZ, B. F.; DIXON, D. G. The Active-to-Passive Transition of Chalcopyrite. **ECS Transactions**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 165–175, 2006.

WEISENER, C. G.; SMART, R. S. C.; GERSON, A. R. Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 67, n. 5, p. 823–830, 2003.

YANG, Y.; HARMER, S.; CHEN, M. Synchrotron X-ray photoelectron spectroscopic study of the chalcopyrite leached by moderate thermophiles and mesophiles. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 69, p. 185–195, 2014.

YANG, Y.; HARMER, S.; CHEN, M. Synchrotron-based XPS and NEXAFS study of surface chemical species during electrochemical oxidation of chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 156, p. 89–98, 2015.

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

YIN, Q.; VAUGHAN, D. J.; ENGLAND, K. E. R.; KELSALL, G. H.; BRANDON, N. P.

Surface Oxidation of Chalcopyrite (CuFeS_2) in Alkaline Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 147, n. 8, p. 2945, 2000. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1393629>>

YU, P. H.; HANSEN, C. K.; WADSWORTH, M. E. A kinetic study of the leaching of chalcopyrite at elevated temperatures. **Metallurgical Transactions**, [s. l.], v. 4, n. September, p. 2137–2144, 1973.

ZHAO, H. B.; HU, M. H.; LI, Y. N.; ZHU, S.; QIN, W. Q.; QIU, G. Z.; WANG, J. Comparison of electrochemical dissolution of chalcopyrite and bornite in acid culture medium. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 303–313, 2015. a.

ZHAO, H. B.; WANG, J.; QIN, W. Q.; ZHENG, X. H.; TAO, L.; GAN, X. W.; QIU, G. Z. Surface species of chalcopyrite during bioleaching by moderately thermophilic bacteria. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 2725–2733, 2015. b.

ZHAO, H.; HUANG, X.; WANG, J.; LI, Y.; LIAO, R.; WANG, X.; QIU, X.; XIONG, Y.; QIN, W.; QIU, G. Comparison of bioleaching and dissolution process of p-type and n-type chalcopyrite. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 109, p. 153–161, 2017.

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**, [s. l.], v. 71, p. 159–169, 2015. c. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.025>>

ZHAO, H.; WANG, J.; QIN, W.; ZHENG, X.; TAO, L.; GAN, X.; QIU, G. Surface species of chalcopyrite during bioleaching by moderately thermophilic bacteria. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 2725–2733, 2015. d.

ZHAO, H.; WANG, J.; YANG, C.; HU, M.; GAN, X.; TAO, L.; QIN, W.; QIU, G. Effect of redox potential on bioleaching of chalcopyrite by moderately thermophilic bacteria: An emphasis on solution compositions. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 151, p. 141–150, 2015. e. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.009>>

ZHAO, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; QIAN, L.; SUN, M.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, J.; KIM, H.; GUANZHOU QIU. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 136, n. 932, p. 140–154, 2020. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.014>>

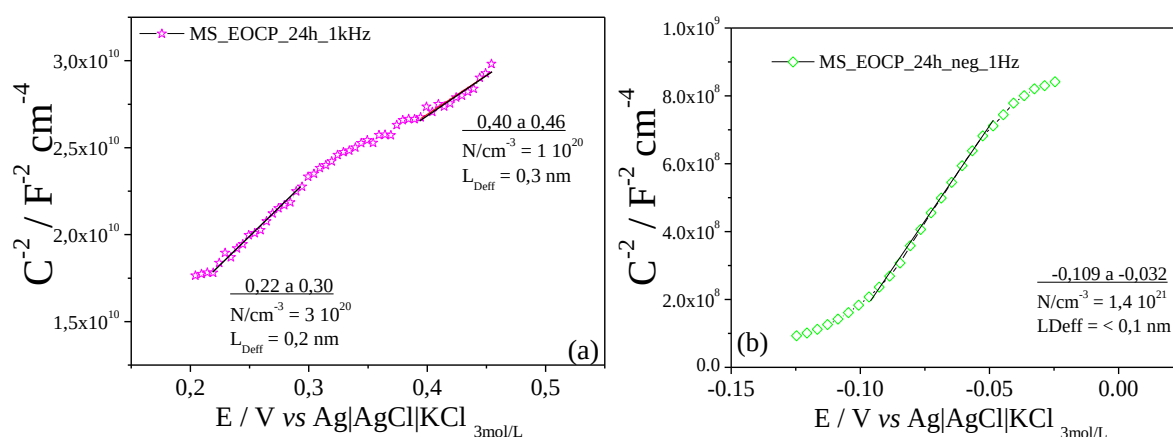
APÊNDICE

Nesse tópico serão abordados alguns experimentos que foram realizados para o complemento de alguns resultados obtidos na tese de Doutorado.

1. Análise por gráficos de Mott-Schottky e estimativa da energia de *band gap*

Para estudar o comportamento semicondutor da calcopirita foram realizadas análises de Mott-Schottky (MS). As medições de MS foram realizadas após 24 h em circuito aberto, os diagramas de EIS para os gráficos de MS foram realizados na pequena região de potencial ao redor do E_{OCP} com passos de potencial de 5 mV na direção do potencial positivo e de 4 mV para análise de MS na direção do potencial negativo. Os espectros EIS nestas regiões de potenciais foram obtidos aplicando 5 mV rms e coletando 10 pontos/frequência.

Figura A1 - Gráficos de Mott-Schottky (A) de 0,2 a +0,511 V/ E_{ref} a 1 kHz e (B) de 0,0 a -0,20 V/ E_{ref} a 1 Hz.

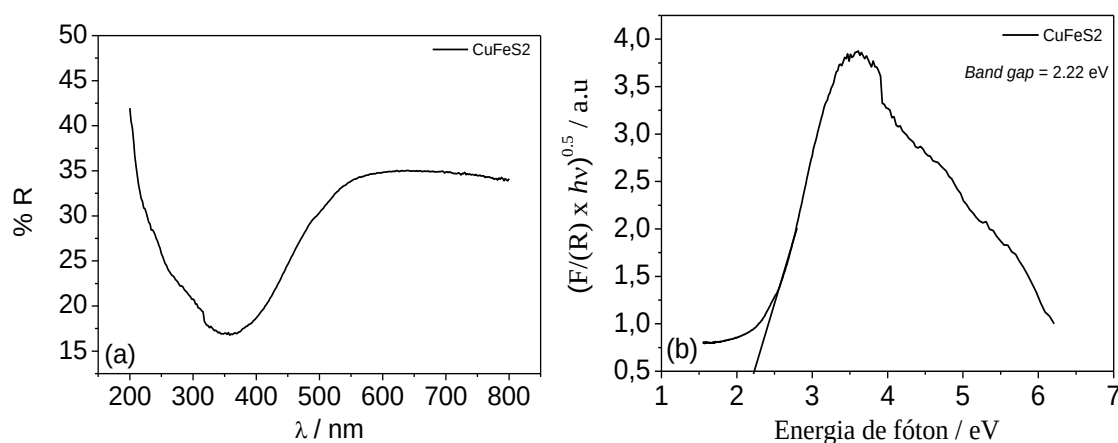


Fonte: (Autor)

A energia de *band gap* foi estimada a partir dos espectros de reflectância difusa no intervalo de 200 a 800 nm, usando um espectrômetro UV-Vis/NIR com esfera integradora (Lambda 1050 da Perkin Elmer). Os dados de reflectância foram convertidos para coeficiente equivalente de absorção utilizando a função Kubelka-Munk e os dados assim obtidos foram usados para calcular a energia de *band gap* usando o método gráfico de Tauc (LÓPEZ; GÓMEZ, 2011). O espectro de reflectância difusa para a é apresentado na Fig. A2a, em que é possível observar uma menor reflectância ~20 % na região entre 280 – 420 nm e uma maior reflectância ~35 % na

região entre 550 – 800 nm. A Fig. A2b apresenta o valor de *band gap* calculados utilizando a equação Kubelka-Munk

Figura A2 - Mostra o espectro de reflectância (a) e Gráfico de Tauc com dados de energia de band gap da calcopirita (b). Um valor mais adequado de energia de band gap é 2,39 eV uma vez que o 2,22 eV foi obtido extrapolando para a função em y=zero, mas o espectro na verdade não inicia em valor zero da função $(F/(R).h\nu)^{1/2}$, como acontece em outros semicondutores.



Fonte: (Autor)

Tabela A1 – Valores de energia de *band gap*.

Amostra	Band Gap / eV
Calcopirita Mestrado (maciça)	2,52
	2,57
Calcopirita Vale (maciça)	2,51
	2,53
Calcopirita Colômbia (pó)	2,28
Calcopirita Vale (pó)	2,17

Fonte: (Autor)

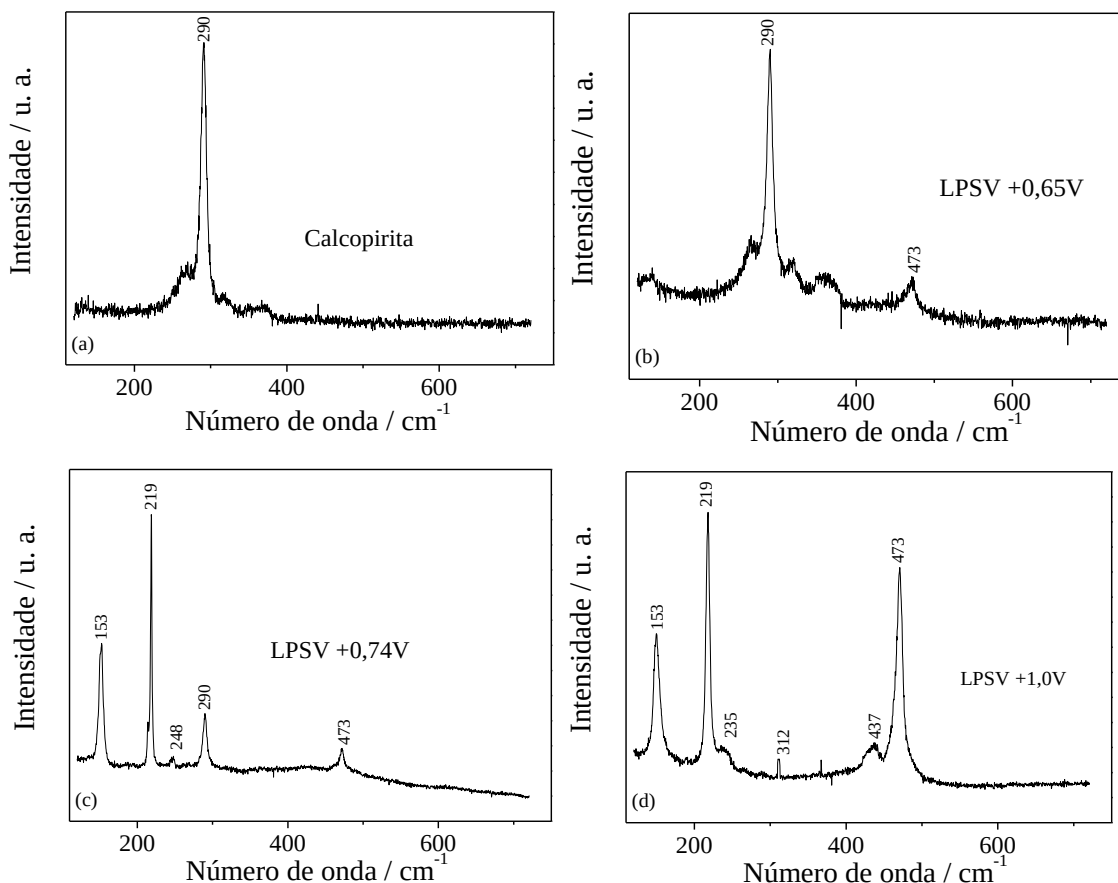
2. Análise de espectroscopia micro Raman

A caracterização da superfície por espectroscopia Raman foi obtida para a calcopirita previamente à modificação da superfície e após modificação por experimentos de LPSV de +0,25 V/E_{ref} ($\sim E_{OCP}$) até os seguintes potenciais finais (V/E_{ref}): +0,65, +0,74, +1,0. As amostras foram lavadas suavemente com água destilada, secas com jato de ar, mantidas sob argônio em pequenos frascos e armazenadas em dessecador antes das análises Raman. A excitação foi realizada por um laser de íons He-Ne (633 nm) e detectada por um espectrômetro laser Raman (LabRam HR, Horiba Jobin Yvon, 566 cm⁻¹) equipado com microscópio confocal e a grade de difração utilizada tinha 1800 slots/mm. Os espectros Raman foram obtidos após duas acumulações consecutivas usando tempos de integração de 90 s, na faixa vibracional foi de 100–1100 cm⁻¹ e o software LabSpec foi usado para obter o espectro Raman.

A Figura A3 mostra as regiões de espectro Raman mais significativas com as principais bandas detectadas. O espectro após redução da superfície até -0,80 V/E_{ref} não foi apresentado por não apresentar nenhum pico, mesmo de baixa intensidade. Para a calcopirita não modificada foi observada uma banda intensa em 290 cm⁻¹, que é característica do monossulfeto (S²⁻) do mineral e atribuída ao modo A₁ (uma vibração simétrica somente de ânions) (MERNAGH e TRUDU, 1993; OHRENDORF; HAEUSELER, 1999). Quando o eletrodo foi oxidado até +0,65 V/E_{ref} em 0,01 mV s⁻¹ observou-se uma banda nítida e intensa foi observada em 290 cm⁻¹ e uma banda larga e assimétrica centrada em 473 cm⁻¹. As bandas em 290 cm⁻¹ e 473 cm⁻¹ foram atribuídas respectivamente ao monossulfeto da calcopirita (ou sulfeto de calcopirita deficiente em metal) e à vibração Cu-S na covelita (LI et al., 1993; MERNAGH; TRUDU, 1993; PARKER et al., 2008), o que pode sugerir o início da formação da covelita. Para a amostra oxidada eletroquimicamente até +0,74 V/E_{ref} foram observadas cinco bandas em 153, 219, 290, 473 cm⁻¹ e uma pequena banda em 248 cm⁻¹. A banda em 219 cm⁻¹ foi a mais intensa, seguida pela banda em 153 e 290 cm⁻¹. As bandas em 153 e 219 cm⁻¹ foram atribuídas a S⁰ (GARCÍA-MEZA et al., 2012; SASAKI et al., 1998), bem como a banda em 248 cm⁻¹ de pequena intensidade também pode ser atribuída ao enxofre elementar (MA; CHEN, 2022), enquanto a banda em 473 cm⁻¹ pode ser atribuída a ligação S-S da covelita (SASAKI et al., 1998, MA; CHEN, 2022). E espécies S_n²⁻/S⁰ (GARCÍA-MEZA et al., 2012). A análise por

XPS, após oxidação até +0,68 e +1,0 V/E_{ref}, também sugeriu a formação de covelita e polissulfetos/enxofre elementar, S_n²⁻/S⁰.

Figura A3 - Espectros de micro Raman para a calcopirita sem modificação da superfície (a) e com a superfície modificada por experimentos de LPSV até os potenciais (V/E_{ref}): +0,65 (b), +0,74 (c), +1,0 (d).



Fonte: (Autor)

A forte diminuição da intensidade da banda em 290 cm⁻¹, indica claramente o domínio das espécies à base de enxofre na superfície do eletrodo em detrimento da calcopirita, como já indicado pela análise EDS que apontou o aumento de enxofre na superfície. Para a amostra eletrooxidada até +1,0 V/E_{ref} também foram observadas 5 bandas em 153, 219 (a mais intensa), 312, 437 e 473 cm⁻¹, enquanto a banda em 290 cm⁻¹ não foi detectada, indicando que calcopirita ou sulfeto deficiente em metal parece não estar presente na superfície. Este resultado é consistente com a análise de superfície EDS que detectou concentração muito alta de enxofre, baixa concentração de cobre e a não detecção de ferro. A banda aguda em 473 cm⁻¹ aumentou em relação à obtida em +0,74 V/E_{ref}, indicando um aumento de S⁰ e

possivelmente de covelita. A covelita também é sugerida a partir dos resultados do XPS, que indicaram a presença de picos atribuídos a S_2^{2-} e a análise de superfície EDS que detectou pequena quantidade de cobre. A banda em 437 cm^{-1} foi atribuída a S_8 (MA; CHEN, 2022) e a banda em 312 cm^{-1} não teve atribuição sendo necessário mais estudos. Não foram observadas bandas no espectro Raman de 100 a 1100 cm^{-1} para a superfície do eletrodo reduzida até $-0,80\text{ V}/E_{\text{ref}}$, indicando que as espécies de calcopirita, covelita e enxofre (S_2^{2-} , S^{2-} , S^0) descritas acima não estão presentes na superfície desta amostra, pelo menos em quantidade detectável pela espectroscopia Raman e nas condições do experimento. Considerando que a calcocita não apresenta bandas no espectro Raman entre 200 e 500 cm^{-1} (SASAKI et al., 2009), só poderia ser inferida por informação de ausência de bandas. Estudo recente combinando as técnicas de microscopia eletroquímica de varredura (SECM - Scanning Electrochemical Microscopy) com técnicas espectroscópicas de análise da superfície da calcopirita oxidada Ma e Chen (MA; CHEN, 2022) deram um avanço no entendimento de alguns processos que ocorrem durante a oxidação da calcopirita em $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }0,1\text{ mol L}^{-1}$.

PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir de todos os resultados e conclusões obtidas nesta tese os principais pontos a serem destacados estão relacionados ao comportamento semicondutor do mineral e a estrutura nas camadas mais superficiais (depleção dos metais superficialmente). Posto isto, há várias indicações da interferência do comportamento semicondutor da calcopirita para a dissolução do mineral, principalmente em potenciais positivos mais brandos ($E < 0,60 \text{ V}/E_{\text{ref}}$).

Como sugestão para trabalhos futuros podem ser indicados o estudo de fotocorrente, diferentes fontes de luz para excitar o mineral, como forma de analisar esse comportamento semicondutor do mineral, reforçado com testes eletroquímicos, como ensaios de Mott-Schottky com diferentes produtos formados na superfície, e sua caracterização. Aprofundar a discussão sobre medidas de band gap do mineral usado na Tese. O objetivo é demonstrar que a dissolução do mineral é dependente, pelo menos inicialmente, do caráter semicondutor e assim ampliar o entendimento da resposta (bio)lixivante da calcopirita.

Na mesma linha de raciocínio, outra sugestão é ampliar os estudos teóricos que avaliam, principalmente, a modificação da estrutura da superfície do mineral (DFT) associados com trabalhos experimentais para demonstrar que ocorre a lenta difusão dos metais do interior da estrutura cristalina para as camadas mais externas, e relacionar essa resposta com testes eletroquímicos e de caracterização da superfície do mineral.

Outra sugestão é utilizar microeletrodo de pH para acompanhar variação de pH na superfície do mineral durante medida em circuito aberto e com aplicação de potencial. Na mesma direção, seria interessante acompanhar em tempo real com microeletrodo ou microscopia eletroquímica a natureza e concentração das espécies que deixam a superfície em função do potencial aplicado.

Esses estudos teórico-experimentais visam apoiar ou refutar a ideia de que os principais fatores que afetam a resposta da calcopirita são o seu comportamento semicondutor e a lenta difusão dos metais para a superfície, fatores considerados essenciais na discussão feita sobre os resultados obtidos nesta Tese de Doutorado.