

# RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 18/05/2024.

**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**

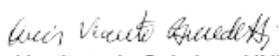
TÍTULO DA TESE: "ESTUDO ELETROQUÍMICO DE MINÉRIO CONCENTRADO DE CALCOPIRITA EM ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO."

**AUTOR: RIBERTO NUNES PERES**

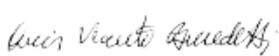
**ORIENTADOR: ASSIS VICENTE BENEDETTI**

**COORIENTADORA: DENISE BEVILAQUA**

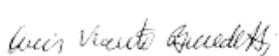
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

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  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO NA LIGA DE MAGNÉSIO AZ31.

Orientadora: Patrícia Hatsue Suegama.

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

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### Artigos publicados

-**PERES, R. N.**; CARDOSO, E. S. F.; MONTEMOR, M. F.; DE MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V.; SUEGAMA, P. H. Influence of the addition of SiO<sub>2</sub> 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<sub>sn</sub> 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 disponibili 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 (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<sub>ref</sub>, a 20 mV s<sup>-1</sup> 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<sub>ref</sub>, a 20 mV s<sup>-1</sup> e  
25 °C.
- Figura 4** - VCs da calcopirita iniciando no E<sub>OCP</sub> na direção de potencial 52  
negativo (A) entre -0,60 e +0,60 V/E<sub>ref</sub>; (B) entre -0,75 V e +0,60 V/E<sub>ref</sub>, v =  
20 mV s<sup>-1</sup>.
- Figura 5** - VC da calcopirita iniciando no E<sub>OCP</sub> na direção de potencial 53  
positivo entre -0,05 e +0,60 V/E<sub>ref</sub>, v = 20 mV s<sup>-1</sup>.
- Figura 6** - VCs registrados na região potencial ± 1,0 V/E<sub>ref</sub> com a adição de 55  
20 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de íons Cu (II) em solução salina, v = 20 mV s<sup>-1</sup> 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<sub>ref</sub> e (B) +0,80 e +1,0 V/E<sub>ref</sub>, por aproximadamente 14  
h.
- Figura 8** - Superfície do eletrodo de EPC com mineral após os ensaios de 61  
CA aplicando +0,60 V/E<sub>ref</sub> e espectro de EDS com a composição  
elementar.
- Figura 9** - Superfície do mineral após os ensaios de CA aplicando +0,80 61  
V/E<sub>ref</sub> e espectro de EDS da superfície com a composição elementar.
- Figura 10** - CAs da calcopirita nos potenciais (V/E<sub>ref</sub>) 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<sub>ref</sub> e (B) espectro de EDS da superfície  
com a composição elementar.

**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<sub>ref</sub>; (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. 67

**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<sub>ref</sub>; (B) superfície do mineral após os ensaios de VOQ e (C) espectro de EDS da superfície com a composição elementar. 68

**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<sub>ref</sub>: (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. 72

**Figura 15** - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K: (A) Variação do E<sub>OCP</sub> com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode  $\phi$  e log |Z| vs. log (f). 75

**Figura 16** - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K com 200 mmol L<sup>-1</sup> de Fe(II): (A) Variação do E<sub>OCP</sub> com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode  $\phi$  e log |Z| vs. log (f). 77

**Figura 17** - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K com 100 mmol L<sup>-1</sup> de Cu(II): (A) Variação do E<sub>OCP</sub> com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode  $\phi$  e (D) log |Z| vs. log (f). 79

**Figura 18** - Medidas em EPC de calcopirita em solução A do meio T&K com 200 mmol L<sup>-1</sup> de Fe(II) e 100 mmol L<sup>-1</sup> de Cu(II): (A) Variação do E<sub>OCP</sub> com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode  $\phi$  e (D) log |Z| vs. log (f). 81

**Figura 19** - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K: (A) Variação do E<sub>OCP</sub> com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode  $\phi$  e log |Z| vs. log (f). 83

- Figura 20** - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L<sup>-1</sup> de Fe(II): (A) Variação do E<sub>OCP</sub> com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode  $\phi$  e log |Z| vs. log (f). 85
- Figura 21** - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 20 mmol L<sup>-1</sup> de Cu(II): (A) Variação do E<sub>OCP</sub> com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode  $\phi$  e log |Z| vs. log (f). 87
- Figura 22** - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L<sup>-1</sup> de Fe(II) + 20 mmol L<sup>-1</sup> de Cu(II): (A) Variação do E<sub>OCP</sub> com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode  $\phi$  e log |Z| vs. log (f). 88
- Figura 23** - Medidas em calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L<sup>-1</sup> de Fe(II) + 100 mmol L<sup>-1</sup> de Cu(II): (A) Variação do E<sub>OCP</sub> com o tempo até 96 h; Diagramas de EIS da calcopirita em solução aerada: (B) Nyquist; (C) Bode  $\phi$  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<sup>-1</sup> de Cu, em solução A do meio T&K. 93
- Figura 25** - Medidas de E<sub>OCP</sub> 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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  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

<b>Tabela 1</b> - Quantidades dos reagentes para a solução A do meio T&K.	40
<b>Tabela 2</b> – Programa de potencial dos diferentes ensaios de VOQ	43
<b>Tabela 3</b> - Concentrações de cobre e ferro total em solução após as diferentes condições para os ensaios eletroquímicos.	64
<b>Tabela 4</b> - Efeito da agitação da solução e frequência da onda quadrada nos resultados de eletrólise.	73
<b>Tabela 5</b> - 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
<b>Tabela 6</b> - Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 100 mmol L <sup>-1</sup> de Cu(II). Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	96
<b>Tabela 7</b> – Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L <sup>-1</sup> de Fe(II). Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	97
<b>Tabela 8</b> – Resultados do ajuste dos diagramas de EIS da calcopirita maciça em solução A do meio T&K com 200 mmol L <sup>-1</sup> de Fe(II) + 100 mmol L <sup>-1</sup> de Cu(II). Os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.	99
<b>Tabela 9</b> – Porcentagens atômicas de ferro, cobre, enxofre, oxigênio e fósforo detectadas na superfície do eletrodo após polarizar o eletrodo de +0,25 V/E <sub>ref</sub> para diferentes potenciais a 0,01 mV s <sup>-1</sup> e as concentrações correspondentes de íons de ferro e cobre no eletrólito.	115
<b>Tabela 10</b> – Quantidades relativas de espécies químicas identificadas nos espectros de XPS de alta resolução.	118
<b>Tabela 11</b> – 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 <sub>3mol/L</sub> )
R	Resistor
$Z_{imag}$	Componente imaginário da impedância
$Z_{real}$	Componente real da impedância
$f$	Frequência
Hz	Hertz
m	mili
V	Volt
mol L <sup>-1</sup>	Concentração em quantidade de matéria
h	Hora
$\Phi$	Ângulo de fase
$\chi^2$	Qui-quadrado
E	Potencial
k	Quilo (10 <sup>3</sup> )
Z	Módulo de impedância
A	Ampère
I	Corrente
$\Omega$	Ohm
cm <sup>2</sup>	Centímetro quadrado
$\mu$	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

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 PROPRIEDADES DA CALCOPIRITA .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 ABORDAGENS ELETROQUÍMICAS PARA DISSOLUÇÃO DE CALCOPIRITA .....</b>	<b>32</b>
<b>2.3 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E PRODUTOS FORMADOS .....</b>	<b>36</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>38</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
<b>4.1 MATERIAL DE PARTIDA .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E SOLUÇÕES.....</b>	<b>39</b>
<b>4.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....</b>	<b>40</b>
<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 (<math>E_{OCP}</math>) .....</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>
<b>4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE .....</b>	<b>44</b>
<b>4.5 ANÁLISE DO ELETRÓLITO .....</b>	<b>45</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA .....</b>	<b>46</b>
<b>5.2 CRONOAMPEROMETRIA (CA) .....</b>	<b>58</b>
<b>5.3 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA .....</b>	<b>65</b>
<b>5.4 ESTUDOS COM ADIÇÃO DE <math>Fe^{2+}</math> E/OU <math>Cu^{2+}</math> À SOLUÇÃO .....</b>	<b>73</b>
<b>5.5 ESTUDO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO DA CALCOPIRITA .....</b>	<b>101</b>

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

## 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 ( $\text{CuFeS}_2$ ) 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; GHAHREMANINEZHAD; 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

$\text{NH}_4^+$ ) 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 ( $\text{S}_2^{2-}$ ) (KLAUBER, 2008; KLAUBER et al., 2001a; PARKER et al., 2003), polissulfetos ( $\text{S}_n^{2-}$ ) (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),  $\text{CuS}_2$  (YIN et al., 1995), enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ) (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 ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) e calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) de passivar sua superfície. Os resultados mostraram que não houve formação de covelita ( $\text{CuS}$ ) na superfície do mineral durante a oxidação da calcopirita, mas há formação de sulfetos não estequiométricos ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}$ ). 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 4t<sub>2</sub> 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 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e cúpricos ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 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 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), 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  $\text{Fe(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$  em solução em determinadas proporções, de modo a manter o potencial redox da solução entre +0,20 e +0,40 V/Ag|AgCl|KCl<sub>3mol/L</sub> ( $E_{\text{ref}}$ ) 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.

## 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  $\geq 0$ . 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  $+0,74 \text{ V}/E_{\text{ref}}$  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  $+0,65 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ . 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  $+0,68 \text{ V}/E_{\text{ref}}$  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  $+1 \text{ V}/E_{\text{ref}}$ , 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  $\text{H}_2\text{S}$  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 chalcopyrite 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 chalcopyrite 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 chalcopyrite. **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 (FeS<sub>2</sub>) and chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>). **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 chalcopyrite. **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 chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) 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 chalcopyrite 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 Chalcopyrite. [s. l.], v. 28, n. 4, p. 337–344, 1989.

DUTRIZAC, J. E. Ferric ion leaching of chalcopyrites 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<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite 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 chalcopyrite 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 chalcopyrite 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 chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>) dissolution in sulfuric acid solution.

**Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 87, p. 97–112, 2013. Disponible 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. Disponible 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. Disponible 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. Disponible 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. Ferroxidans 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 ZrO<sub>2</sub>-8 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 CuGaS<sub>2</sub>:Fe and CuFeS<sub>2</sub>. **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<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>) in FeCl<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>: 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 chalcopyrite 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 chalcopyrite, 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 chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) 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 chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>): 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 Chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) 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 chalcopyrite. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 53, n. 14, p. 4889–4899, 2008.

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

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

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

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

Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.013>>

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

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

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

NICOL, M.; MIKI, H.; ZHANG, S. The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Voltammetry. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 171, n. May, p. 198–205, 2017.

Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.008>>

NICOL, M.; ZHANG, S. The anodic behaviour of chalcopyrite 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 chalcopyrite leaching**, 2020.

O'CONNOR, G. M.; LEPKOVA, K.; EKSTEEN, J. J.; ORABY, E. A. Electrochemical behaviour and surface analysis of chalcopyrite 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 CuFeS<sub>2</sub> 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 chalcopyrite electrodes. Effect of pyrite on the reduction of Fe<sup>3+</sup> 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 chalcopyrite 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.; KOUZIANOS, 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/eclética/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<sub>2</sub>). **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 ( $\text{CuFeS}_2$ ) 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>>