

Universidade Federal de Minas Gerais

Estudo da dissolução da calcopirita em
soluções aquosas de ácido sulfúrico,
clorídrico e nítrico, usando a técnica de
espectroscopia de impedância eletroquímica

Tatiana das Chagas Almeida

2013



Departamento de
Engenharia Química
Escola de Engenharia
UFMG



UFMG

Estudo da dissolução da calcopirita em soluções aquosas de ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica

Tatiana das Chagas Almeida

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Vanessa de Freitas Cunha Lins, Dra.

Belo Horizonte

Fevereiro de 2013

ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DA CALCOPIRITA EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE
ÁCIDO SULFÚRICO, CLORÍDRICO E NÍTRICO, USANDO A TÉCNICA DE
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Tatiana das Chagas Almeida

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPGEQ) DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DE MINAS GERAIS, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins, D. Sc.

Dr. Eric Marsalha Garcia, D. Sc.

Dr. Daniel Majuste, D. Sc.

BELO HORIZONTE, MG – BRASIL.

FEVEREIRO DE 2013

Almeida, Tatiana das Chagas

Estudo da dissolução da calcopirita em soluções aquosas de ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica/ Tatiana das Chagas Almeida. – Belo Horizonte: UFMG/PPGEQ, 2013.

XIV, 86 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Dissertação – UFMG/ PPGEQ, 2013.

Referências Bibliográficas: p.76-86.

1. Dissolução da Calcopirita. 2. Impedância Eletroquímica.
3. Polarização. 4. Raman. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Universidade Federal de Minas Gerais, PPGEQ. III. Título.

“A tarefa não é tanto ver o que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre algo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

Agradecimentos

A Deus pelo amor. (“Porque Deus tanto amou o mundo que deu o seu Filho Unigênito, para que todo o que nele crer não pereça, mas tenha a vida eterna” João 3:16).

Aos meus pais Sérgio e Cida por tudo o que hoje sou. Pela educação, amor, dedicação, apoio e por sempre me estimularem a continuar.

A minha irmã Ayla porque com ela aprendi o verdadeiro valor da palavra amizade. Adoro você!

A minha avó Zélia pelos ensinamentos, pelo amor e por cada oração.

Ao meu amor Eduardo, pelo apoio diário, pela incansável vontade em me ajudar, por fazer mais do que poderia, simplesmente porque é para mim, por tornar a minha vida mais colorida. Amo você!

Aos meus eternos amigos Antônio, Laís e Luiz Felipe pela confiança, por toda a ajuda, pelo carinho e amizade. Vocês são mais do que amigos, são irmãos!

Aos amigos que Belo Horizonte me proporcionou: Natalie Magalhães, Mariana Machado, Telma Eugênio, Luiza de Marilac, Patrícia Habib, Carolina Habib e Luiz Carlos Angrisano. Obrigada por toda a ajuda, pelo companheirismo e carinho.

A amiga Michelle pelo incentivo, carinho e pelos conselhos.

Aos familiares Damião, Márcia, Fabrício, Rafael e Patrícia pelo incentivo e apoio.

Aos professores do Departamento de Química da UFJF Luiz Fernando Cappa, Rosana Colombara e Renato Camargo pela amizade, pelos conselhos, ensinamentos e inúmeras contribuições.

Agradeço imensamente à minha orientadora, Prof.^a. Vanessa F. C. Lins pela oportunidade, confiança, amizade, pelo aprendizado, suporte e incentivo. Obrigada por tudo!

A Prof.^a Virgínia S. T. Ciminelli (DEMET, UFMG) pela oportunidade de trabalhar com este tema em colaboração com diversos outros grupos a fim de contribuir no projeto “Oxidação aquosa de sulfetos metálicos aplicada à extração de metais e controle de drenagem ácida de minas” do INCT-ACQUA.

Aos professores Alexandre Q. Bracarense (DEMEC, UFMG), Dagoberto B. Santos (DEMET, UFMG) e Tulio Matencio (DQ, UFMG) pela assistência, apoio e contribuições.

A Dr.^a Maria Sylvia S. Dantas e a Dr.^a Cíntia Gonçalves pela colaboração e apoio.

Ao Dr. Eric M. Garcia e ao Dr. Daniel Majuste pelo incentivo, apoio, e discussões muito proveitosas.

A todos os funcionários do DEQ que ajudaram direta ou indiretamente neste trabalho.

Aos colegas do laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície, pela boa convivência, amizade e aprendizado.

Ao aluno de iniciação científica Hugo Walisson pela colaboração e dedicação.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, Fapemig e INCT - ACQUA pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma maneira me ajudaram na realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos!

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEQ/UFMG como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química (M.Sc.).

ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DA CALCOPIRITA EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE
ÁCIDO SULFÚRICO, CLORÍDRICO E NÍTRICO, USANDO A TÉCNICA DE
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Tatiana das Chagas Almeida

Fevereiro/2013

Orientadora: Prof.^a Vanessa F. C. Lins.

Programa: Engenharia Química.

A calcopirita, sulfeto de cobre e ferro (CuFeS_2), é o mineral de cobre mais abundante. A taxa de dissolução desse sulfeto em baixas temperaturas é lenta e diminui com o tempo. A maioria dos estudos atribui essa cinética à formação de uma camada de produto insolúvel e não porosa que dificulta o progresso da dissolução. No entanto a formação desta camada e suas características ainda não estão completamente estabelecidas. Neste trabalho, técnicas eletroquímicas e de caracterização de superfície foram utilizadas na realização de um estudo comparativo da lixiviação de calcopirita em ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico 0,1 M, visando aumentar a extração de cobre a partir de minérios calcopiríticos de baixo teor. Resultados inéditos incluem o uso da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na caracterização da superfície da calcopirita. A polarização potenciodinâmica em conjunto com a absorção atômica mostrou que o HCl é o melhor lixivante, já que, apresenta eficiência quase cinco vezes superior à do HNO_3 e do H_2SO_4 . Os dados de EIE exibiram maior impedância ($175190 \Omega \cdot \text{cm}^2$) para os testes conduzidos em H_2SO_4 , portanto, maior resistência, o que corrobora a análise anterior. As técnicas eletroquímicas utilizadas indicaram a formação de um filme na superfície do eletrodo de calcopirita. Os espectros de impedância e suas representações na forma de circuitos elétrico equivalentes sugeriram que o processo de dissolução da calcopirita é controlado por difusão na camada do filme. O uso da espectroscopia Raman (micro) em conjunto com o MEV/EDS permitiu a identificação parcial de sulfeto de chumbo e bismuto como impureza e contribuiu na identificação de dois produtos de corrosão formados, o enxofre e a covelita.

Abstract of Dissertation presented to PPGEQ/UFMG as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Chemical Engineering (M.Sc.).

STUDY OF DISSOLUTION OF CHALCOPYRITE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SULFURIC ACID, HYDROCHLORIC AND NITRIC, USING THE TECHNIQUE OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Tatiana das Chagas Almeida

February/2013

Advisors: Vanessa F. C. Lins.

Department: Chemical Engineering

The chalcopyrite, copper and iron sulphide (CuFeS_2), is the most abundant copper mineral. The dissolution rate of this sulfide is slow at low temperatures and decreases with time. Most of the studies ascribe such slow rate to the formation of a non-porous layer and insoluble, which hinders the progress of dissolution. However, the formation of this layer and its characteristics are not yet fully established. In this work, electrochemical and surface analysis were used to carry out a comparative study of leaching of chalcopyrite in hydrochloric, nitric and sulfuric acids, aiming to increase the extraction of copper from low-grade, chalcopyrite ores. Unpublished results include the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in characterizing the surface of chalcopyrite. Potentiodynamic polarization coupled to atomic absorption showed that HCl is the best leaching because efficiency is almost five times that HNO_3 e H_2SO_4 . The EIS data showed greater impedance ($175,190 \Omega \cdot \text{cm}^2$) for H_2SO_4 , therefore, greater resistance which confirms the previous analysis. The electrochemical techniques used indicated the formation of a film on the electrode surface. The impedance spectra and their representations in the form of electrical equivalent circuit suggest that the process of dissolution of chalcopyrite is controlled by the diffusion layer of the film. The use of Raman spectroscopy and SEM / EDS allowed the partial identification of lead sulfide and bismuth as impurity and helped in the identification of two corrosion products formed, sulfur and covellite.

Sumário

Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas	xiv
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Objetivo.....	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
Capítulo 3: Revisão da Literatura	4
3.1 Cobre.....	4
3.2 Ocorrência e processamento do minério de cobre.....	7
3.2.1 Processo pirometalúrgico.....	8
3.2.2 Processo hidrometalúrgico.....	9
3.3 Processos hidrometalúrgicos para os minerais sulfetados de cobre	10
3.4 Propriedades e solubilidade da calcopirita	15
3.4.1 Estrutura cristalina	15
3.4.2 Condutividade.....	16
3.4.3 Aspectos termodinâmicos	18
3.4.4 Interações galvânicas	19
3.4.5 Passivação da calcopirita durante a dissolução.....	21
3.5 Eletroquímica	26
3.5.1 Curva de polarização.....	29
3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	30
3.6 Técnicas Aplicadas	32
3.6.1 Curva de polarização.....	32
3.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	33
3.6.3 Espectroscopia Raman	38
Capítulo 4: Metodologia de pesquisa.....	42
4.1 Preparação das amostras de calcopirita.....	42
4.2 Caracterização das amostras.....	42
4.3 Preparo das soluções ácidas	42
4.4 Caracterização das soluções usadas como lixiviante	43
4.3 Medidas Eletroquímicas.....	43
4.3.1 Eletrodos	44
4.3.2 Potencial de circuito aberto	46

4.3.3	Polarização potenciodinâmica.....	46
4.3.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	46
Capítulo 5: Resultados e Discussão		47
5.1	Testes Eletroquímicos	47
5.1.1	Curvas de polarização	47
5.1.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	50
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva 59	
5.2.1	Sistema HCl.....	59
5.2.2	Sistema HNO ₃	62
5.2.3	Sistema H ₂ SO ₄	64
5.3	Espectroscopia Raman	66
5.3.1	Sistema HCl.....	69
5.3.2	Sistema HNO ₃	70
5.3.3	Sistema H ₂ SO ₄	71
Capítulo 6: Conclusão		74
Capítulo 7: Referências Bibliográficas		76

Lista de Figuras

FIGURA 1.1: CALCOPIRITA.	1
FIGURA 3.1: PRINCIPAIS SEGMENTOS INDUSTRIAIS DEMANDANTES (DNPM, 2009).	5
FIGURA 3.2: RESERVAS BRASILEIRAS DE COBRE POR ESTADO (DNPM, 2009).	6
FIGURA 3.3: CÉLULA UNITÁRIA DA CALCOPIRITA. SOFTWARE MERCURY - CAMBRIDGE UNIVERSITY.	15
FIGURA 3.4: DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA PARA A CALCOPIRITA.	17
FIGURA 3.5: DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ EM H_2SO_4	18
FIGURA 3.6: REPRESENTAÇÃO DA CORROSÃO GALVÂNICA ENTRE PIRITA E CALCOPIRITA.	20
FIGURA 3.7: PERFIL DA PRÉ-ONDA ANÓDICA DETERMINADA EM CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA.	29
FIGURA 3.8: ESQUEMA PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS EM UMA CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA.	32
FIGURA 3.9: IMPEDÂNCIA Z PLOTADA COMO UM VETOR PLANAR USANDO COORDENADAS RETANGULAR OU POLAR.	35
FIGURA 3.10: DIAGRAMA DE <i>NYQUIST</i>	36
FIGURA 3.11: DIAGRAMA DE <i>BODE</i>	37
FIGURA 3.12: ELEMENTOS DE UM CIRCUITO COM AS RELAÇÕES ENTRE POTENCIAL E E CORRENTE I.	37
FIGURA 3.13: EFEITO RAMAN.	39
FIGURA 3.14: ESQUEMA DOS MECANISMOS DE ESPALHAMENTO RAYLEIGH, RAMAN STOKES E RAMAN ANTI-STOKES.	41
FIGURA 4.1: ESQUEMA DA CELA ELETROQUÍMICA DE TRÊS ELETRODOS.	43
FIGURA 4.2: ELETRODO DE TRABALHO DE CuFeS_2	44
FIGURA 4.3: ELETRODO DE REFERÊNCIA DE $\text{Ag/AgCl, KCl}_{(\text{SAT})}$	45
FIGURA 4.4: CONTRA ELETRODO DE PLATINA.	45
FIGURA 5.1: CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA E VS. LOG I DETERMINADAS EM SOLUÇÕES 0,1M DE HCL, HNO_3 E H_2SO_4 A 25°C E COM VELOCIDADE DE VARREDURA $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	47
FIGURA 5.2: CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA I VS. T DETERMINADAS EM SOLUÇÕES 0,1M DE HCL, HNO_3 E H_2SO_4 A 25°C E COM VELOCIDADE DE VARREDURA $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	49
FIGURA 5.3: CURVAS DE POLARIZAÇÃO DETERMINADAS EM TRIPLICATA NAS SOLUÇÕES 0,1M DE HCL, HNO_3 E H_2SO_4 A 25°C E COM VELOCIDADE DE VARREDURA $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	50
FIGURA 5.4: CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DETERMINADAS EM TRIPLICATA NAS SOLUÇÕES 0,1M DE HCL, HNO_3 E H_2SO_4 A 25°C	51

FIGURA 5.5: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA UM ELETRODO DE CALCOPIRITA NAS SOLUÇÕES 0,1M DE HCL, HNO ₃ E H ₂ SO ₄ A 25°C.....	53
FIGURA 5.6: MODELO DO CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE PARA O SISTEMA CALCOPIRITA COM FILME PASSIVO.	54
FIGURA 5.7: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA UM ELETRODO DE CALCOPIRITA A SOLUÇÃO 0,1M DE HCL A 25°C COM O CIRCUITO EQUIVALENTE. DIAGRAMA DE NYQUIST.....	56
FIGURA 5.8: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA UM ELETRODO DE CALCOPIRITA NA SOLUÇÃO 0,1M DE HCL A 25°C. DIAGRAMA DE BODE.	56
FIGURA 5.9: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA UM ELETRODO DE CALCOPIRITA NA SOLUÇÃO 0,1M DE HNO ₃ A 25°C COM O CIRCUITO EQUIVALENTE. DIAGRAMA DE NYQUIST.	57
FIGURA 5.10: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA UM ELETRODO DE CALCOPIRITA NA SOLUÇÃO 0,1M DE HNO ₃ A 25°C. DIAGRAMA DE BODE.	57
FIGURA 5.11: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA UM ELETRODO DE CALCOPIRITA NA SOLUÇÃO 0,1M DE H ₂ SO ₄ A 25°C COM O CIRCUITO EQUIVALENTE. DIAGRAMA DE NYQUIST.	58
FIGURA 5.12: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA UM ELETRODO DE CALCOPIRITA NA SOLUÇÃO DE H ₂ SO ₄ 0,1M DE A 25°C. DIAGRAMA DE BODE.	58
FIGURA 5.13: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ELETRODO DE CALCOPIRITA. (A) APÓS POLIMENTO DO ELETRODO COM RESOLUÇÃO DE 50 X, (B) APÓS POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM SOLUÇÃO DE HCL 0,1M A 25° COM RESOLUÇÃO DE 50 X.	60
FIGURA 5.14: ELETRODO POLIDO (A) MEV, (B) EDS REGIÃO 1, (C) EDS REGIÃO 2.	60
FIGURA 5.15: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ELETRODO DE CALCOPIRITA. (A) APÓS POLIMENTO DO ELETRODO COM RESOLUÇÃO DE 50 X, (B) APÓS POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM SOLUÇÃO DE HNO ₃ 0,1M A 25° COM RESOLUÇÃO DE 50 X.	62
FIGURA 5.16: ELETRODO POLIDO (A) MEV, (B) EDS REGIÃO 1, (C) EDS REGIÃO 2.	63
FIGURA 5.17: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ELETRODO DE CALCOPIRITA. (A) APÓS POLIMENTO DO ELETRODO COM RESOLUÇÃO DE 400 X, (B) APÓS POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM SOLUÇÃO DE H ₂ SO ₄ 0,1M A 25° COM RESOLUÇÃO DE 400 X.	64
FIGURA 5.18: ELETRODO POLIDO (A) MEV, (B) EDS REGIÃO 1, (C) EDS REGIÃO 2.	65
FIGURA 5.19: MICROGRAFIA ÓPTICA DO ELETRODO DE CALCOPIRITA APÓS O POLIMENTO - ÁREA 1 (A).	67
FIGURA 5.20: ESPECTRO RAMAN DA ÁREA 1 (A).....	67

FIGURA 5.21: MICROGRAFIA ÓPTICA DO ELETRODO DE CALCOPIRITA APÓS O POLIMENTO - ÁREA 1 (B).	68
FIGURA 5.22: ESPECTRO RAMAN DAS ÁREAS 1 (B) E 1 (C).....	68
FIGURA 5.23: MICROGRAFIA ÓPTICA DO ELETRODO DE CALCOPIRITA APÓS POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DE HCl 0,1 M.	69
FIGURA 5.24: ESPECTRO RAMAN DAS ÁREAS 2, 3 E 4 APÓS POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DE HCl 0,1 M.....	70
FIGURA 5.25: MICROGRAFIA ÓPTICA DO ELETRODO DE CALCOPIRITA APÓS POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DE HNO ₃ 0,1 M.	70
FIGURA 5.26: ESPECTRO RAMAN DAS ÁREAS 2, 3 E 4 APÓS POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DE HNO ₃ 0,1 M.....	71
FIGURA 5.27: MICROGRAFIA ÓPTICA DO ELETRODO DE CALCOPIRITA APÓS POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DE H ₂ SO ₄ 0,1 M....	71
FIGURA 5.28: ESPECTRO RAMAN DAS ÁREAS 2, 3 E 4 APÓS POLARIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DE H ₂ SO ₄ 0,1 M.	72
FIGURA 5.29: ESPECTRO RAMAN DE ENXOFRE ELEMENTAR.....	73

Lista de Tabelas

TABELA 3.1: RECURSOS E RESERVAS MUNDIAIS DE COBRE 2011.	6
TABELA 3.2: PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS PARA CONCENTRADOS DE CALCOPIRITA BASEADOS EM ÁCIDO SULFÚRICO	11
TABELA 3.3: PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS PARA CONCENTRADOS DE CALCOPIRITA BASEADOS EM ÁCIDO SULFÚRICO	12
TABELA 3.4: ANÁLISE DE CALCOPIRITA APÓS DISSOLUÇÃO EM SOLUÇÃO ÁCIDA SOB CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS.	23
TABELA 3.4: ANÁLISE DE CALCOPIRITA APÓS DISSOLUÇÃO EM SOLUÇÃO ÁCIDA SOB CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS (CONTINUAÇÃO).	24
TABELA 3.4: ANÁLISE DE CALCOPIRITA APÓS DISSOLUÇÃO EM SOLUÇÃO ÁCIDA SOB CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS (CONTINUAÇÃO).	25
TABELA 3.5: RESUMO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS USADAS EM ESTUDOS DE DISSOLUÇÃO DA CALCOPIRITA EM SOLUÇÕES ÁCIDAS E CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS.	27
TABELA 3.5: RESUMO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS USADAS EM ESTUDOS DE DISSOLUÇÃO DA CALCOPIRITA EM SOLUÇÕES ÁCIDAS E CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS (CONTINUAÇÃO).	27
TABELA 3.6: RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS USADAS EM ESTUDOS DE DISSOLUÇÃO DA CALCOPIRITA POR EIE.	30
QUADRO 3.1: DESCRIÇÃO DAS REGIÕES E DOS PARÂMETROS DA CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA	33
TABELA 5.1: PARÂMETROS DETERMINADOS A PARTIR DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DA AMOSTRA DE CALCOPIRITA NAS SOLUÇÕES DE HCL, HNO3 E H2SO4 0,1M.	48
TABELA 5.2: ANÁLISE DE ABSORÇÃO ATÔMICA APÓS POLARIZAÇÃO.	50
TABELA 5.3: POTENCIAL DE REPOUSO DETERMINADO NOS ENSAIOS DE OCP.	52
TABELA 5.4: PARÂMETROS DE AJUSTE DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.	53
TABELA 5.5: RESULTADO DA ANÁLISE POR EDS ANTES E APÓS POLARIZAÇÃO EM HCL NA REGIÃO 1.	61
TABELA 5.6 : RESULTADO DA ANÁLISE POR EDS ANTES E APÓS POLARIZAÇÃO EM HCL NA REGIÃO 2.	61
TABELA 5.7: RESULTADO DA ANÁLISE POR EDS ANTES E APÓS A POLARIZAÇÃO EM HNO3 NA REGIÃO 1.	63
TABELA 5.8: RESULTADO DA ANÁLISE POR EDS ANTES E APÓS A POLARIZAÇÃO EM HNO3 NA REGIÃO 2.	63
TABELA 5.9: RESULTADO DA ANÁLISE POR EDS ANTES E APÓS A POLARIZAÇÃO EM H2SO4 NA REGIÃO 1.	65
TABELA 5.10 : RESULTADO DA ANÁLISE POR EDS ANTES E APÓS A POLARIZAÇÃO EM H2SO4 NA REGIÃO 2.	66

Capítulo 1: Introdução

A calcopirita, sulfeto de cobre e ferro (CuFeS_2), é um dos minerais sulfetados de cobre com maior ocorrência e importância (DNPM, 2001). Mais de 80% do cobre existente no mundo está disponível na forma de CuFeS_2 (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

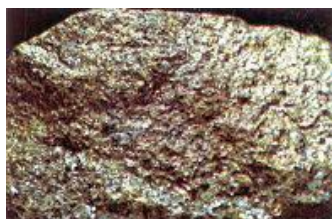


Figura 1.1: Calcopirita.

A extração de cobre a partir de minérios pode ser conduzida por duas rotas distintas: A pirometalurgia e a hidrometalurgia.

A pirometalurgia vem dominando a indústria do cobre desde o fim do século XIX (DREISINGER, 2006; HABASHI, 2009), no entanto, este panorama está sendo modificado lentamente. As limitações deste processo envolvem o tratamento de minérios complexos e de baixo teor, o alto capital para as plantas de fundição e refinaria e o impacto ambiental causado pela geração do dióxido de enxofre (SO_2) (CIMINELLI, 2007; PRASAD *et al.*, 1998). Atualmente o dióxido de enxofre não pode ser liberado diretamente na atmosfera (DAVENPORT *et al.*, 2002). A maior parte do SO_2 produzido é oxidada a SO_3 e usada no processo de fabricação de ácido sulfúrico (DAVENPORT *et al.*, 2002; LEE, 2003; PRASAD *et al.*, 1998; VENKATACHALAM, 1991). Embora a tecnologia para capturar SO_2 exista, a sua implementação geralmente resulta em elevados custo de capital inicial e operacional (DUTRIZAC, 1992).

Em contrapartida, 18% da extração de cobre provêm da rota hidrometalúrgica. Dentre as vantagens da hidrometalurgia, pode-se citar a capacidade de tratamento de minérios complexos e de baixo teor de cobre, a formação de enxofre elementar ou sulfato solúvel, a necessidade de capital inicial menor na instalação das plantas industriais e a viabilidade para plantas de pequeno ou grande porte (DUTRIZAC, 1992; CIMINELLI, 2007). Esses fatores são a alavanca para que a pesquisa no setor hidrometalúrgico seja intensificada e para o desenvolvimento de alternativas para os

processos hidrometalúrgicos em relação aos processos pirometalúrgicos tradicionais (DREISINGER, 2006; CIMINELLI, 2007).

A aplicação da hidrometalurgia como processo para a produção de cobre é bastante promissora, mas ainda não consolidada, já que, vários desafios devem ser vencidos. A dificuldade de empregar a hidrometalurgia como processo para extração de cobre na calcopirita está na etapa de lixiviação, onde a taxa de dissolução de cobre a partir da calcopirita em meio ácido a baixas temperaturas é lenta e tende a diminuir com o tempo. (MAJUSTE *et al.*, 2013;). Esta cinética lenta tem sido atribuída à formação de uma camada de passivação sobre a superfície do mineral, que inibi a continuação da dissolução. (CÓRDOBA *et al.*, 2008; MAJUSTE *et al.*, 2013).

Apesar de muitos estudos, a formação desta camada e suas características ainda não estão completamente estabelecidas. Poucos estudos utilizaram a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, importante ferramenta para o estudo de superfícies, acoplada a outras técnicas eletroquímicas na investigação da dissolução da calcopirita. Neste trabalho, técnicas eletroquímicas e de caracterização para as camadas de produto formado foram utilizadas na realização de um estudo comparativo da lixiviação de calcopirita em ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico.

Este projeto está inserido na linha de pesquisa “Oxidação aquosa de sulfetos metálicos aplicada à extração de metais e controle de drenagem ácida de minas” do INCT-ACQUA, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade, em estreita colaboração com o grupo de pesquisa da Prof.^a Dra. Virginia S. T. Ciminelli da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, no qual, participam vários outros grupos a fim de concentrar esforços para solucionar problemas relativos ao processo de lixiviação de minerais de cobre.

Capítulo 2: Objetivo

2.1 Objetivo Geral

A investigação do comportamento anódico da calcopirita (CuFeS_2) foi destinada a uma melhor compreensão da dissolução deste mineral em diferentes meios ácidos sob condições atmosféricas e temperatura ambiente. Um estudo eletroquímico da lixiviação da calcopirita foi realizado em três meios distintos: HCl , HNO_3 e H_2SO_4 .

2.2 Objetivos específicos

- Utilizar a espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica para avaliar a dissolução da calcopirita e sua provável passivação;
- Avaliar a eficiência de carga do processo de dissolução através da associação das técnicas de absorção atômica e polarização.
- Analisar por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e espectroscopia Raman a natureza do filme formado sobre a superfície da calcopirita após a polarização anódica.

Capítulo 3: Revisão da Literatura

3.1 Cobre

Conhecido desde os tempos pré-históricos, o cobre é um dos metais mais antigos da civilização. Seu uso data de 7000 anos A.C. (DAVENPORT *et al.*, 2002). O domínio de posse e tecnologia do cobre representava aos povos da antiguidade a riqueza e o poder. Atualmente, o cobre mantém sua relevância, devido às características que lhe conferem diversidade de aplicações no desenvolvimento tecnológico industrial (DNPM, 2001).

O nome cobre é derivado do termo “Aes Cyprium”, associando-se ao fato da Ilha de Cyprus (Chipre) ter sido uma das primeiras fontes do metal. Posteriormente, a denominação tornou-se conhecida como “cuprum”, palavra latina que originou o símbolo químico Cu (DNPM, 2009).

O cobre é definido quimicamente como metal de transição, de cor avermelhada e brilho metálico, número atômico 29, massa atômica 63,546, ponto de fusão 1.083°C, dureza 2,5 a 3,0 e densidade (20°C) 8,92 g/cm³. Dentre outras características importantes, apresenta boa ductibilidade, maleabilidade, resistência à corrosão, elevada condutividade térmica e elétrica (DAVENPORT *et al.* 2002).

Devido às características intrínsecas deste metal, sob a forma pura ou combinada, o cobre possui diversas aplicações nos seguintes setores (DNPM, 2001):

- Indústria elétrica e eletrônica: Transmissão de energia, fabricação de equipamentos elétricos e eletrônicos e de aparelhos eletrodomésticos;
- Engenharia industrial: Serviços de estampagem, forjamento e usinagem de peças, produção de peças para corpos de bomba, válvulas, aparelhos para indústrias química e petroquímica, tubos e chapas para trocadores de calor;
- Construção civil: Coberturas, calhas, instalações hidráulicas, fechaduras, ferragens, juntas de vedação e de dilatação, esquadrias, portas, painéis decorativos, adornos etc.;
- Aplicações variadas que incluem a cunhagem de moedas, fabricação de armas e munições, indústrias alimentícia, de embalagens, de bebidas, farmacêutica, química, de tintas, de equipamentos e produtos agrícolas, etc. (DNPM, 2001).

Segundo dados da Economia Mineral do Brasil fornecidas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2009), dentre os principais segmentos industriais demandantes de produtos derivados do cobre destacam-se: Construção civil (40%), elétrica (25%), máquinas (15%), bens duráveis (10%) e Transporte (10%) como mostra a Figura 3.1. Entre outras aplicações não menos importantes, incluem-se os usos-fins estruturais e estéticos.

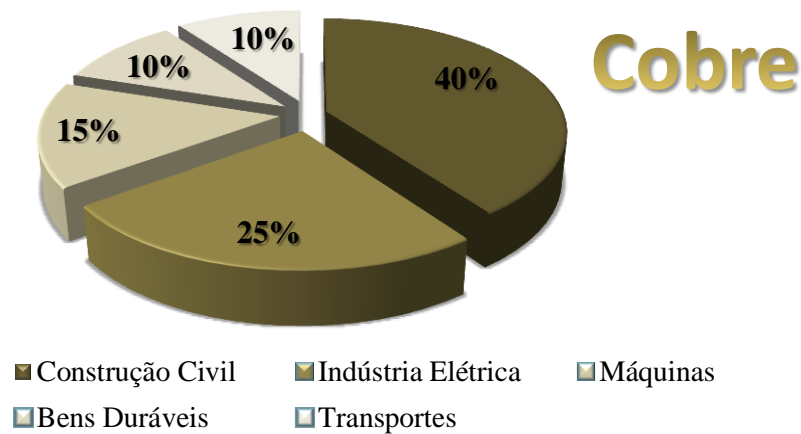


Figura 3.1: Principais segmentos industriais demandantes (DNPM, 2009).

Em 2011, as reservas mundiais de cobre atingiram 690 milhões de toneladas de metal contido. O *ranking* de países detentores de reservas de cobre (ano-base 2011) apresenta a seguinte ordem: Chile (27%), que mantém a hegemonia mundial, seguido do Peru (13%) e Austrália (12%) que juntos contabilizam 52% das reservas mundiais (Tabela 3.1). No Brasil, em 2011, as reservas totalizaram 11 Mt de cobre contido (reservas medidas e indicadas) que representam apenas 1,6 % das reservas mundiais de cobre (DNPM, 2012).

Tabela 3.1: Recursos e reservas mundiais de cobre 2011 (DNPM, 2012).

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ (10 ³ t)		Produção ⁽²⁾ (10 ³ t)		(%)
	2011	2010 ^(r)	2011 ^(p)		
Países					
Brasil	11.063	214,0	213,8		1,3
Chile	190.000	5.418,6	5.243,8		32,7
Peru	90.000	1.247,2	1.233,8		7,7
Estados Unidos	35.000	1.129,3	1.136,6		7,1
China	30.000	1.156,0	1.299,3		8,1
Austrália	86.000	870,3	957,9		6,0
Outros países	247.937	6.000,6	5.949,8		37,1
TOTAL	690.000	16.036,0	16.035,0		100,0

Fontes: DNPM/DIPLAM; ICSG; USGS: *Mineral Commodity Summaries - 2012*; Vale; Mineração Caraíba S.A.; BNDES; Mineração Maracá; Votorantim Metais Níquel; Caraíba Metais S.A. Sindicel-ABC. Notas: Dados em metal contido; (1) Reservas lavráveis; (2) Concentrado; (r) Revisado; (p) Preliminar.

Na distribuição macrorregional das reservas brasileiras observa-se maior concentração de recursos cupríferos na região Norte do País, com destaque para o Estado do Pará como mostra o gráfico da Figura 3.2.

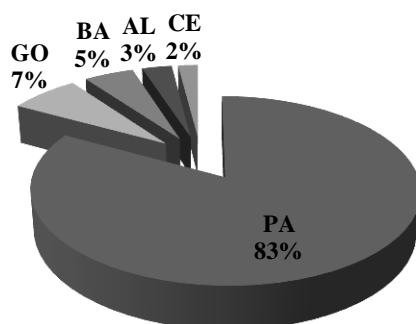


Figura 3.2: Reservas brasileiras de cobre por Estado (DNPM, 2009).

3.2 Ocorrência e processamento do minério de cobre

O cobre nativo, em estado puro, não é comumente encontrado na natureza. Na maioria das vezes encontra-se associado a outros elementos químicos com estequiometrias, estruturas cristalinas e combinações diferentes (DNPM, 2001). O cobre pode ocorrer em minerais sulfetados, classificados como minerais primários, ou em minerais secundários tais como os oxidados, carbonatados e silicatados. Porém, é mais comumente encontrado na crosta terrestre na forma de sulfeto de cobre e ferro e sulfeto de cobre. Dentre os sulfetados, os mais relevantes são a calcopirita (CuFeS_2), a bornita (Cu_5FeS_4) e a calcocita (Cu_2S) (DAVENPORT *et al.*, 2002; DNPM, 2001). A calcopirita (CuFeS_2) é o mineral de cobre mais abundante (VENKATACHALAM, 1991; WANG, 2005).

Aproximadamente 85% do cobre contido no mundo procedem de depósitos porfíricos, sedimentares e vulcanogênicos (DNPM, 2001). Depósitos porfíricos encontrados na América do Sul, principalmente no Chile, são a maior fonte de cobre e nesses depósitos a calcopirita está associada a outros minerais tais como a molibdenita (MoS_2), pirita (FeS_2) e esfalerita (ZnS) (BERRY *et al.*, 1978; DUTRIZAC, 1981; HABASHI, 2009; DNPM, 2001).

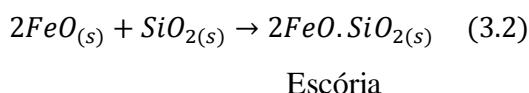
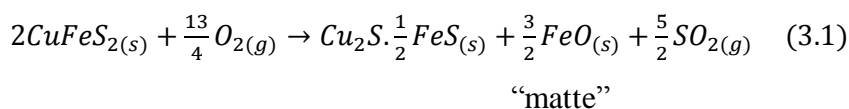
A metalurgia extrativa é a ciência e a tecnologia de extração de metais dos minerais. Esta é composta por três segmentos, a pirometalurgia, a hidrometalurgia e a eletrometalurgia. De modo geral, a pirometalurgia faz uso de altas temperaturas para a obtenção do metal livre, a hidrometalurgia promove a dissolução do minério em meio aquoso e a eletrometalurgia é a área da metalurgia extrativa que envolve o tratamento de minérios através de aplicação de corrente elétrica.

A extração de cobre pode ser realizada por meio dos processos citados anteriormente. Tradicionalmente, 82% da produção de cobre refinado no mundo a partir dos minérios sulfetados, são provenientes do processo pirometalúrgico. O restante é obtido através do processo hidrometalúrgico. (BRAVO, 2006).

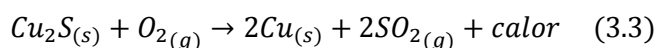
3.2.1 Processo pirometalúrgico

A indústria de transformação do cobre tem início a partir do minério, cuja extração se dá a céu aberto ou em galerias subterrâneas. O minério que possui baixo teor de cobre (0,5% de Cu em minas a céu aberto e 1 ou 2% de Cu em minas subterrâneas) é submetido a processos de cominuição, classificação e concentração, obtendo-se o concentrado cujo teor de cobre contido atinge valores em torno de 20 a 30% (DAVENPORT *et al.*, 2002).

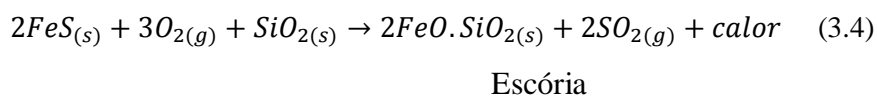
No processo pirometalúrgico, o concentrado é submetido a um forno, em que o oxidante é ar enriquecido com oxigênio. Os produtos gerados são o “matte”, material fundido rico em cobre, com teor de 50% a 70%, óxido de ferro (II) e dióxido de enxofre (Eq. 3.1). O óxido de ferro é transformado em escória pela adição de sílica (Eq. 3.2).



O “matte” é levado ao forno conversor de onde se obtêm o “blister” com 99% de cobre. Dependendo da pureza desejável para o cobre, tendo em vista a sua utilização final, o blister pode ser submetido apenas ao refino a fogo, onde se obtêm cobre com 99,5% (anodo) ou ser também refinado eletroliticamente, atingindo um grau de pureza de 99,9% (catodo) (DAVENPORT *et al.*, 2002; DNPM, 2001). As reações que podem acontecer nesta etapa estão descritas nas Equações 3.3 e 3.4.



Para que a reação demonstrada na Equação 3.3 ocorra, o ferro deve ser eliminado, e isto é feito transformando-o em escória.



3.2.2 Processo hidrometalúrgico

Segundo CIMINELLI (2007), o processo hidrometalúrgico refere-se a processos de extração de metais, nos quais a principal etapa de separação metal-ganga envolve reações de dissolução seletiva do minério contendo o metal de interesse através do seu contato com uma fase aquosa contendo ácidos, bases ou agentes complexantes, em condições variadas de pressão e temperatura (25°C a 250°C). A lixiviação também pode ser mediada por microrganismos, denominada biolixiviação, sendo a grande aplicação desta na dissolução de sulfetos.

A dissolução de minério de cobre por meio de solução aquosa é realizada frequentemente em meio de ácido sulfúrico (DAVENPORT *et al.*, 2002). As operações de lixiviação podem ocorrer em pilhas, tanques estáticos ou *in situ*, classificadas como leito estático, ou em tanques agitados. A operação em tanque estático, “vat leaching”, que caiu em desuso com o avanço da lixiviação em pilhas, foi utilizada até a última década na mina de cobre de Chuquicamata no Chile. A lixiviação *in situ* e os tanques agitados são empregados com menor frequência. Este último é aplicado preferencialmente a minérios mais complexos e de difícil solubilização o que requer melhores condições para favorecer a cinética da lixiviação. Pode ser feito a altas temperaturas e pressão e utilizando microrganismos (CIMINELLI, 2007). No entanto quase todo o cobre produzido via hidrometalurgia provém da lixiviação em pilhas (DAVENPORT *et al.*, 2002; DUTRIZAC, 1992). Dentre vários fatores, a escolha da operação de lixiviação depende das características do minério.

Na lixiviação em pilha, pilhas de minério são dispostas em uma superfície impermeável em condições atmosféricas normais. Os minérios de cobre comumente lixiviados por esta técnica são os óxidos, hidroxí-silicatos, hidroxí-cloreto, sulfatos, carbonatos e calcocita (Cu_2S). Após a lixiviação o licor é tratado e em seguida o metal é recuperado (CIMINELLI, 2007; DAVENPORT *et al.*, 2002). Dos minerais sulfetados, a calcocita, que é lixiviada na presença de agentes oxidantes, é a única que apresenta uma velocidade de dissolução razoável. A bornita (Cu_5FeS_4) e a covelita (CuS) dissolvem lentamente. O uso de microrganismos para acelerar a dissolução da calcopirita tem sido tema de estudo para muitos pesquisadores (WATLING, 2006; VILCÁEZ *et al.*, 2009). A biolixiviação de minérios primários de cobre ainda não se estabeleceu como processo industrial e aparece como um dos grandes desafios da área de biohidrometalurgia (CIMINELLI, 2007).

3.3 Processos hidrometalúrgicos para os minerais sulfetados de cobre

A exploração de minérios de baixo teor e os aspectos ambientais faz da hidrometalurgia uma técnica promissora para a obtenção de cobre. (WANG, 2005).

A calcopirita, mineral de cobre mais abundante, é o mineral mais explorado para a obtenção de cobre e o mais resistente à lixiviação, dissolvendo apenas em presença de um forte agente oxidante ou em elevadas temperaturas. O processo de lixiviação para os minerais sulfetados, especialmente para a calcopirita, pode ser classificado de acordo com o reagente utilizado na sua dissolução. Diante disto, vários reagentes foram investigados como lixiviantes (VENKATACHALAM, 1991; PRASAD *et al.*, 1998). O efeito da temperatura e da pressão também é alvo de investigação, na tentativa de melhorar a cinética de dissolução (CÓRDOBA *et al.*, 2008). As rotas de lixiviação direta para um concentrado de calcopirita baseadas nos reagentes incluem ácido sulfúrico, ácido nítrico, íons cloreto, sistemas amoniacaais e rotas biológicas (VENKATACHALAM, 1991; PRASAD *et al.*, 1998). A Tabela 3.2 resume alguns dos processos hidrometalúrgico baseados em cloreto. Em todos eles o resultado da lixiviação de cobre é uma elevada recuperação metálica, maior ou igual a 95% e envolve uma moagem fina, porém apresentam diferentes métodos de recuperação. Dentre os processos citados, os que fazem uso de FeCl_3 e CuCl_2 têm recebido mais atenção em relação aos demais devido a sua alta taxa de lixiviação e elevada solubilidade (CÓRDOBA *et al.*, 2008; DUTRIZAC, 1981; DUTRIZAC, 1992; VENKATACHALAM, 1991; WANG, 2005). Os processos baseados em cloreto apresentam alguns problemas como pureza e a morfologia do metal e corrosão das instalações industriais (DUTRIZAC, 1992).

O ácido sulfúrico juntamente com outros agentes oxidantes recebe maior atenção devido ao menor custo, à facilidade de regeneração ao ácido sulfúrico durante a eletrorecuperação do cobre e a menores problemas de corrosão. Porém este sistema apresenta menor taxa de dissolução da calcopirita comparado aos processos baseados em cloreto (DREISINGER, 2006). Os principais processos baseados em ácido sulfúrico incluindo a biolixiviação estão resumidos na Tabela 3.3 Para todos os processos a recuperação metálica é alta, maior ou igual a 95%, é utilizada moagem fina, elevadas temperaturas e muitos deles envolvem a lixiviação com íon férrico.

Tabela 3.2: Processos hidrometalúrgicos para concentrados de calcopirita baseados em ácido sulfúrico (Tabela adaptada de MAJUSTE, 2011).

Processo	Escala	Condições de operação
U.S. Bureau of Mines e MINTEK ¹	Planta pequena	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviação em um estágio (Meio: FeCl₃; T = 105°C; t = 8h); • Eletrólise de cobre feita diretamente da solução de CuCl (U.S. Bureau of Mines); • Extração por solvente (MINTEK)
Cominco ¹	Planta piloto	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviação em dois estágios em contracorrente (Meio: FeCl₃; T = 95°C; t = 9-12h); • Cristalização de cobre como CuCl e redução com H₂.
Cyprus Metallurgical Processes (Cymet) ¹	Planta piloto	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviação em dois estágios em contracorrente (Meio: FeCl₃-CuCl₂-NaCl; T = 98°C; t = 3h); • Cristalização de cobre como CuCl e redução com H₂ a 500°C.
Duval Corporation (CLEAR Process - Copper Leaching Electrowinning and Recycle) ¹	Planta piloto	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviação em dois estágios em contracorrente: 1° (Meio: CuCl₂-FeCl₃-NaCl-KCl; T = 105°C); • Redução com pó de cobre (1° estágio) e eletrólise (2° estágio); • 2° estágio: Lixiviação feita com o resíduo do 1° estágio (T = 150°C; pO₂ = 3atm).
CUPREX process ^{1,2,3}	Planta piloto	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviação em um estágio (Meio: FeCl₃; pressão atmosférica); • Combinação de extração por solvente e eletrólise do cobre.
Intec Limited (INTEC Process) ²	Planta piloto	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviação em quatro estágios em contracorrente (Meio: BrCl₂; pressão atmosférica); • Precipitação de impurezas e eletrólise.
Outokumpu HydroCopper TM Process ²	Planta piloto	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviação em um estágio em contracorrente: 1° (Meio: CuCl₂/O₂); • Purificação da solução de CuCl com NaOH para precipitar Cu₂O; • Cu₂O é reduzido com H₂ para gerar cobre metálico.

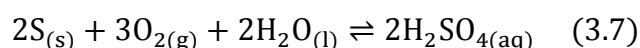
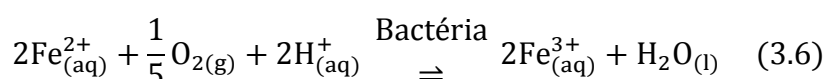
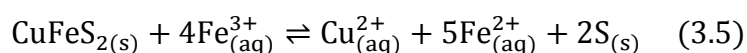
Tabela 3.3: Processos hidrometalúrgicos para concentrados de calcopirita baseados em ácido sulfúrico (Tabela adaptada de MAJUSTE, 2011).

Processo	Escala	Condições de operação
ACTIVOX [®] Process ^{1,3}	Planta Piloto	<ul style="list-style-type: none"> ● Moagem ultra fina; Lixiviação sob alta pressão (T = 90-110°C; pO₂ = 10 atm; Cu²⁺, Cl⁻); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.
Albion process ¹	Planta Piloto	<ul style="list-style-type: none"> ● Moagem ultra fina; Lixiviação atmosférica (T = 85°C; Fe³⁺); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.
Anglo American – University of British Columbia Process ^{1,4}	Planta Piloto	<ul style="list-style-type: none"> ● Lixiviação sob alta pressão (T =150°C; pO₂ = 10-12 atm; t = 2h; Cu²⁺, Fe³⁺; surfactantes); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.
CESL copper process ^{1,4}	Planta de demonstração	<ul style="list-style-type: none"> ● Lixiviação sob alta pressão (T = 140-150°C; pO₂ = 10-12 atm; Cu²⁺, Cl⁻); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.
Dynatec process ^{1,2}	Planta Piloto	<ul style="list-style-type: none"> ● Lixiviação sob alta pressão (T =150°C; pO₂ = 10-12 atm; Carvão e anti-aglomerante); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.
Mt. Gordon Copper Process ¹	Instalação comercial	<ul style="list-style-type: none"> ● Lixiviação sob alta pressão (T =90°C; pO₂ = 8 atm; Fe³⁺); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.
Total pressure oxidation process ^{1,4}	Instalação comercial	<ul style="list-style-type: none"> ● Lixiviação sob alta pressão e temperatura (T =200-230°C; pO₂ = 30-40 atm); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.
Bactech/Mintek process ^{1,2}	Planta de demonstração	<ul style="list-style-type: none"> ● Granulometria ultra fina; Biolixiviação (T =25-55°C; t = 30 dias; pH = 0,5 - 2,5); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.
BIOCOP TM Process ²	Instalação comercial	<ul style="list-style-type: none"> ● Biolixiviação em reatores em contracorrente (T =60- 90°C; t = 10 dias); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.
BRISA process ^{2,5}	Planta Piloto	<ul style="list-style-type: none"> ● Biolixiviação mecanismo indireto (T =70°C; t = 10 h; pH = 1,25; Fe³⁺; Ag⁺); ● Recuperação do cobre por extração por solvente e eletrorecuperação.

A lixiviação mediada por microrganismos, denominada biolixiviação, é uma alternativa para a dissolução de minérios de baixo teor. Consiste em um processo natural, geralmente conduzido por bactérias do gênero *Thiobacillus*, que utilizam a energia de oxidação de íons ferrosos ou enxofre elementar, em prol do seu metabolismo, resultando na solubilização do metal de interesse na forma de sulfato (ANDRADE *et al.*, 1984).

A lixiviação bacteriana é empregada com sucesso na dissolução de minérios secundários de cobre, mas para minérios primários como a calcopirita, ainda não se estabeleceu como processo industrial conforme citado anteriormente (CIMINELLI, 2007; RODRÍGUEZ, 2003).

Existem dois tipos de mecanismos de oxidação envolvidos neste tipo de lixiviação, o direto e o indireto. No mecanismo direto, a oxidação pode acontecer mediante a um ataque direto da bactéria à superfície do sulfeto mineral, que ocorre através de um sistema enzimático específico. No mecanismo indireto, a bactéria converte, Fe^{2+} a Fe^{3+} , enquanto os íons Fe^{3+} atuam diretamente na oxidação dos sulfetos minerais. Neste último, duas etapas estão envolvidas: interação química do Fe^{3+} com a superfície do minério (Eq. 3.5) e a regeneração de Fe^{3+} pela bactéria (Eq. 3.6) (ANDRADE *et al.*, 1984; DUTRIZAC, 1981; RODRÍGUEZ, 2003; ROMERO, 2003).



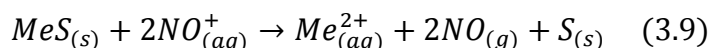
Os produtos de metabolismo das bactérias são principalmente sulfato férrico e ácido sulfúrico (Eq. 3.6 e Eq. 3.7). É aceito que os dois mecanismos de oxidação ocorram de modo associado (THIRD *et al.*, 2000).

As atuais instalações hidrometalúrgicas para o tratamento de concentrados de calcopirita estão principalmente focadas na biolixiviação e na lixiviação sob pressão em ácido sulfúrico seguida de extração com solvente (SX) e eletrorecuperação (EW) (WANG, 2005). Os maiores desafios são como suplantam a camada passivante formada sobre a superfície do mineral durante a lixiviação e como lidar com o excesso de produção de enxofre elementar ou ácido sulfúrico (WANG, 2005).

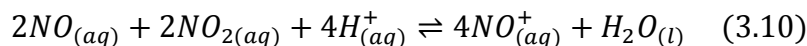
Outro reagente que também pode ser usado é o ácido nítrico, que é um bom lixiviante na extração de cobre da calcopirita em função da sua característica oxidante. Dois métodos de dissolução de calcopirita usando ácido nítrico foram propostos. Em um deles o ácido nítrico é adicionado em pequenas concentrações para agir como um catalisador e no outro é utilizado em maiores concentrações (VENKATACHALAM, 1991; PRASAD *et al.*, 1998). A reação da dissolução de minerais sulfetados por ácido nítrico em presença de ácido sulfúrico comumente relatado está expressa de maneira geral na Equação. 3.8 (ANDERSON *et al.*, 2011).



Segundo ANDERSON *et al.* (2011), contrapondo o que era aceito até o momento, foi postulado e confirmado que quem de fato reage com o sulfeto é o NO^+ e não o NO_3^- , oxidando o sulfeto a enxofre (Eq 3.9).

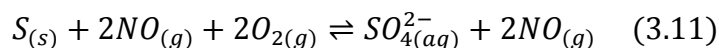


NO é regenerado à NO^+ através da reação com NO_2 (Eq. 3.10).



NO_2 aquoso é gerado através de reação com excesso de oxigênio em tanques fechados e sob pressão.

De acordo com (VENKATACHALAM, 1991), a química de lixiviação de ácido nítrico é complexa, contudo sabe-se que um aumento na concentração de HNO_3 provoca um aumento na extração do metal. De acordo com (VENKATACHALAM, 1991; PRASAD *et al.*, 1998 e ANDERSON *et al.*, 2011) uma parte do enxofre é oxidado a sulfato de acordo com a Equação 3.11.



O uso do ácido nítrico implica em problemas como a dificuldade de regeneração a partir do óxido de nitrogênio e seu elevado custo.

3.4 Propriedades e solubilidade da calcopirita

3.4.1 Estrutura cristalina

A calcopirita (CuFeS_2), sulfeto de cobre e ferro, apresenta cor amarelo-latão, possui densidade média $4,19 \text{ g/cm}^3$, dureza 3,8 na escala Mohs (varia de 1 a 10, no qual talco é 1 e diamante é 10), massa molecular $183,53 \text{ g/mol}$ e composição teórica 34,63 % Cu, 30,43 % Fe e 34,94 % S em massa (WEB MINERAL, 2012, LIDE, 2009). Na calcopirita, os números de oxidação para cobre, ferro e enxofre mais aceitos são +1, +3 e -2 respectivamente. (CÓRDOBA *et al.*, 2008; HISKEY, 1993; OLIVEIRA *et al.*, 2012). O sistema cristalino da calcopirita é tetragonal, o grupo espacial $I\bar{4}2d$, $a = b = 5,289 \text{ \AA}$, $c = 10,423 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e $Z = 4$. A calcopirita apresenta uma estrutura cristalina essencialmente covalente caracterizada por ligações metal - enxofre e o comprimento das ligações Fe-S e Cu-S são, nesta ordem, 2,257 e 2,302 \AA (OLIVEIRA *et al.*, 2012, WEB MINERAL, 2012). Cada átomo de enxofre está rodeado por dois átomos de ferro e dois de cobre. A estrutura cristalográfica pode ser visualizada na Figura 3.3. Sua estrutura é semelhante à da esfalerita (ZnS), onde metade do zinco foi substituído por cobre e a outra metade por ferro. A célula unitária da calcopirita duplicou-se em relação à da esfalerita (HISKEY, 1993; VAUGHAN *et al.*, 1997). A calcopirita apresenta clivagem bastante indefinida, mas segundo OLIVEIRA *et al.* (2012) há uma clivagem muito fraca no plano (112).

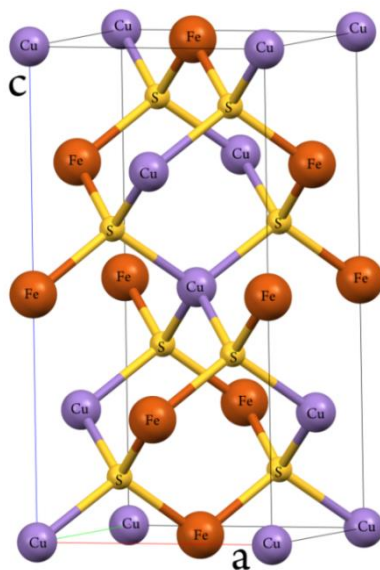


Figura 3.3: Célula unitária da calcopirita. Softwer Mercury - Cambridge University. (BRUNO *et al.*, 2002; MACRAE *et al.*, 2006; MACRAE *et al.*, 2008).

3.4.2 Condutividade

Semicondutores são materiais sólidos que apresentam bandas de valência e de condução separados por uma faixa proibida de energia (“gap”) de valor não muito alto. O processo de condução nos sólidos requer o movimento de elétrons, o qual por sua vez é dependente da estrutura eletrônica do material. No caso dos semicondutores, os transportadores móveis são os elétrons da *banda de condução* e as vacâncias da *banda de valência*. A banda de valência é o resultado da superposição entre os orbitais de valência dos átomos individuais, enquanto que a banda de condução é o resultado da superposição entre os orbitais mais elevados parcialmente preenchidos ou vazios. A zero grau na escala Kelvin, esses materiais se comportam como isolantes, mas aumentando-se a temperatura, alguns poucos elétrons da banda de valência adquirem energia térmica vibracional e poderão saltar da banda de valência para estados vazios da banda de condução. Desta forma, os elétrons, tanto da banda de valência (banda não mais totalmente preenchida) como da banda de condução (apenas parcialmente preenchida), podem conduzir corrente elétrica (HISKEY, 1993; LEE, 2003).

A calcopirita apesar de apresentar uma estrutura cristalina essencialmente covalente, é um semicondutor com “gap” (E_g) de energia em torno de 0,5 - 0,6 eV e apresenta resistividade $10^{-3} \Omega\text{m}$ (CÓRDOBA *et al.*, 2008; HISKEY, 1993; OLIVEIRA *et al.*, 2012, TORMA, 1991). A banda de condução da calcopirita é formada por orbitais 3d do ferro e a banda de valência é formada pelos orbitais 3d do cobre e 3p do enxofre (TORMA, 1991; CÓRDOBA *et al.*, 2008). Essa estrutura de bandas está representada esquematicamente pelo diagrama na Figura 3.4.

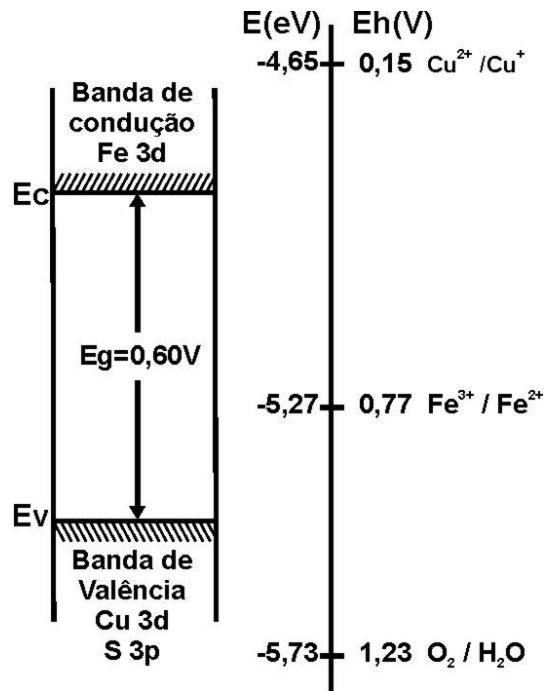


Figura 3.4: Diagrama de bandas de energia para a calcopirita.
(Imagem adaptada de HISKEY, 1993).

Para que haja transferência de cargas, o nível de energia das espécies em solução aquosa deve ir para a mesma energia das bandas de valência ou condução do sólido. Assim haverá um alinhamento dos níveis de energia entre o sólido e as espécies da solução aquosa.

3.4.3 Aspectos termodinâmicos

Termodinamicamente pode-se prever as condições sob as quais ocorrerá corrosão, imunidade ou passivação de metais e minerais em solução aquosa. Representações gráficas das reações possíveis a 25°C e 1 atm para valores usuais de pH e diferentes valores de potencial são dadas através do diagrama de Pourbaix (Fig. 3.5).

A calcopirita é termodinamicamente estável em meio básico ($\text{pH} \geq 10$) e em baixos potenciais ($-0,80 \text{ V} \leq E \leq -0,60 \text{ V}$) como foi mostrado por Peters (1976). Em meio ácido (Fig. 3.5) pode-se observar que a dissolução da calcopirita depende fortemente do potencial e entre $0 \leq \text{pH} \leq 1,9$ é favorável em potenciais acima de 0,4 V. A dissolução da calcopirita em meio ácido acontece com a formação de vários produtos intermediários, como a bornita (Cu_5FeS_4), covelita (CuS) e calcocita (Cu_2S).

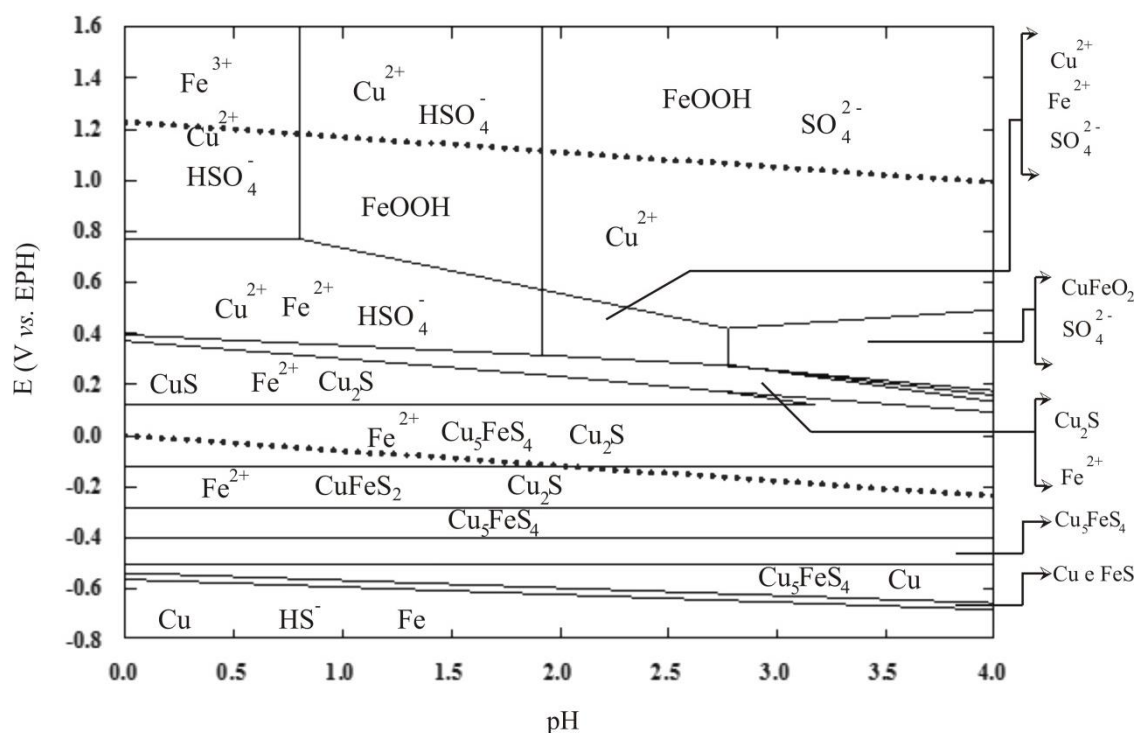


Figura 3.5: Diagrama de Pourbaix para o sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ em H_2SO_4 .
(Imagem construída através do programa HSC Chemistry).

3.4.4 Interações galvânicas

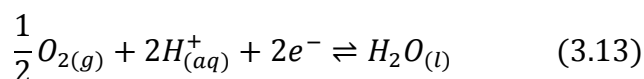
As reações de dissolução do minério na hidrometalurgia são reações de oxirredução, ou seja, reações que envolvem transferência de elétrons.

Uma interação galvânica pode ser definida como uma interação eletroquímica entre dois minerais distintos que possuem diferentes reatividades eletroquímicas. Quando estes minerais estão em contato em uma solução eletrolítica, ocorrem reações de oxirredução, geradas devido às diferenças entre os potenciais de repouso dos minerais. As áreas anódicas são aquelas em que ocorrem reações de oxidação e nas áreas catódicas ocorrem reações de redução.

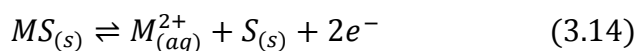
De maneira geral, os minerais são complexos e apresentam impurezas (BERRY *et al.* 1978; DUTRIZAC, 1981). Quando minerais condutores ou semicondutores estão em contato durante a lixiviação, ocorrem interações galvânicas, na qual um metal pode dissolver preferencialmente funcionando como uma proteção catódica. Para o caso particular dos minerais sulfetados, a corrosão acelerada devido a interações galvânicas pode ser relevante (BERRY *et al.* 1978).

O que acontece é que para dois minerais sulfetados em contato em meio ácido, o mineral que tiver o maior potencial de repouso atua como catodo, e o que tiver menor potencial como anodo. As reações que ocorrem são:

Reação catódica:



Reação anódica de dissolução do sulfeto:



MS = Sulfeto metálico

M = metal bivalente

BERRY *et al.* (1978) investigaram a interação galvânica estabelecida entre pirita e calcopirita durante uma biolixiviação. A corrosão galvânica mais eficiente foi observada nos grãos de calcopirita que se localizavam no interior da pirita. Nesse sistema, a taxa de corrosão da calcopirita foi maior do que a pirita. MAJUSTE *et al.*

(2012-a) demonstraram que, em condições onde há um contato permanente entre a pirita e a calcopirita, o efeito galvânico é ampliado em condições menos oxidantes. A presença de inclusões de pirita na calcopirita aumentou o valor do potencial misto deste sulfeto de cobre. O potencial misto para os eletrodos com 14% de FeS_2 , 31% de FeS_2 e 42% de FeS_2 foram 17%, 21% e 26%, respectivamente, maiores do que o potencial misto medido para o eletrodo com 0% de FeS_2 . A figura 3.6 ilustra o processo (mecanismo) da corrosão galvânica entre pirita e calcopirita.

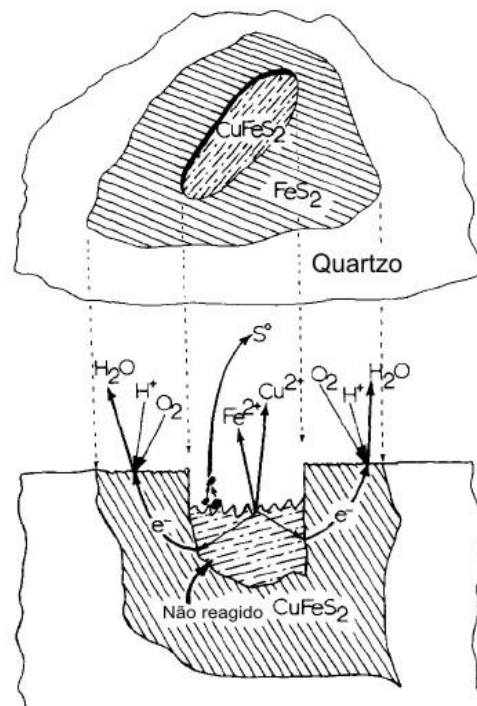


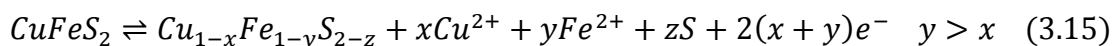
Figura 3.6: Representação da corrosão galvânica entre pirita e calcopirita.
(Imagem adaptada de BERRY *et al.*, 1978).

3.4.5 Passivação da calcopirita durante a dissolução

A camada de passivação é uma película fina que funciona como uma barreira impermeável separando o mineral do meio corrosivo. Este filme provoca um forte impedimento para a ocorrência de uma reação que em outras condições (estado ativo do eletrodo) aconteceria sem empecilhos. Esta camada é formada por produtos insolúveis gerados por reações de corrosão e é capaz de reduzir a taxa de corrosão (TALBOT, 1998; BARSOUKOV *et al.*, 2006).

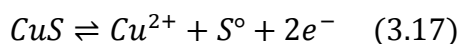
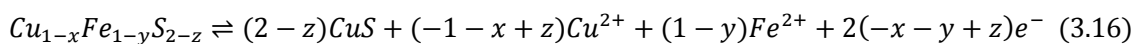
Durante a lixiviação, a superfície da calcopirita vai se transformando mediante reações de oxirredução. O entendimento do mecanismo de dissolução da calcopirita tem sido alvo de estudo e a compreensão do mesmo pode contribuir na otimização do processo hidrometalúrgico.

É bem aceito que a oxidação da calcopirita em meio ácido pode ser descrita pela Equação 3.15 (WARREN *et al.*, 1982; BIEGLER e HORNE, 1985).

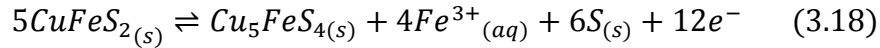


O enxofre elementar tem sido comumente detectado como produto da dissolução da calcopirita em meio ácido por meio de diferentes técnicas como pode ser visto na Tabela 3.4. Sua formação tem sido relatada em uma extensa faixa de potencial, de 0,5 V a 1,5 V vs. EPH (MAJUSTE, 2012-b).

WARREN *et al.* (1982), realizaram um estudo da dissolução anódica da calcopirita e baseado em análise termodinâmica propuseram a formação de dois produtos intermediários, S₁ e S₂. O Produto S₁ seria o responsável por causar a passivação da amostra em potencial próximo de 0,5 V, este produto é o sulfeto deficiente em ferro $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ mostrado na Equação 3.15 e acredita-se ser bornita (Cu₅FeS₄). Essa equação corrobora a teoria proposta de que o ferro dissolve preferencialmente da calcopirita (WARREN *et al.*, 1982). Em potenciais maiores, S₁ seria oxidado a S₂ - covelita (CuS) (Eq. 3.16) e subsequentemente a enxofre elementar (S) (Eq. 3.17).

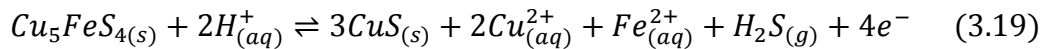


Recentemente, Majuste *et al.*, (2012-b) identificaram bornita através da técnica de difração de raios X em baixo ângulo usando radiação sincrotron (Tabela 3.4). Possivelmente, a calcopirita se transforma em bornita enquanto o enxofre está sendo oxidado a enxofre elementar e apenas ferro está sendo liberado para a solução como pode ser evidenciado na Equação 3.18:



A bornita forma um par galvânico com a calcopirita prejudicando sua dissolução. A calcopirita pode ser considerada um mineral nobre, ou seja, atua catodicamente, desde que, seu potencial seja maior que o da bornita, e esta, por sua vez, atua anodicamente dissolvendo. Pode-se concluir também que a bornita diminui a taxa de formação de polisulfetos indicado pela baixa taxa de dissolução da calcopirita (ACRES *et al.*, 2010).

Estudos do mecanismo de dissolução da bornita não são muito frequentes e são incertos. A covelita tem sido sugerida como produto de oxidação (Eq. 3.19) (MAJUSTE *et al.*, 2012-b).



A formação de sulfeto deficiente em metal é atribuída à inibição da continuação da reação (MAJUSTE *et al.*, 2012-b), entretanto a natureza de todos os produtos formados ainda não foi completamente elucidada.

Tabela 3.4: Análise de calcopirita após dissolução em solução ácida sob condições atmosféricas (Tabela adaptada de MAJUSTE, 2011).

Referência	Parâmetros experimentais	Fases detectadas e técnica	Fase intermediária (Hipóteses)
Jones e Peters (1976)	Partículas; Solução: 0,2 M H ₂ SO ₄ , 0,5 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; T = 90 °C; 71h.	Enxofre elementar (S) por MEV	----
Linge (1976)	Partícula; Solução: 10 ⁻² M HNO ₃ ; 10 ⁻⁴ M Fe(NO ₃) ₃ , 10 ⁻³ M Fe(NO ₃) ₂ ; T=25-40 °C; t = 2,5 h, N _{2(g)}	S por CS ₂	Fase deficiente em ferro: Lixiviação preferencial de ferro em relação ao cobre. Covelita (CuS): formação apenas durante os estágios iniciais.
Ammou-Chokroum <i>et al.</i> (1979)	Partícula; Solução: HCl (pH 1–3); 0,4-0,7 V <i>vs.</i> EPH; 1,0-4,0 M NaCl; T=50-75 °C	S por XRD	----
Biegler and Swift (1979)	Eletrodo; Solução: 1 M H ₂ SO ₄ , 1,0V <i>vs.</i> EPH; T=25 °C; t=18h; N _{2(g)}	S por MEV/EPMA	----
Muñoz <i>et al.</i> (1979)	Partículas; Solução: 1 M H ₂ SO ₄ , 0,25 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; T=95 °C; t=150h.	S por MEV/EDS	----
Warren <i>et al.</i> (1982)	Eletrodo; Solução: 1 M H ₂ SO ₄ , 1,09V <i>vs.</i> EPH; T=25 °C; t=17-84h.	S por MEV/EDS	Bornita (Cu ₅ FeS ₄) e covelita (CuS) modelo termodinâmico.
Majima <i>et al.</i> (1985)	Partículas; Solução: 0,2 M H ₂ SO ₄ , 0,5 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ou 0,2 M HCl, 1 M FeCl ₃ ; T=85 °C; t=120h.	S por MEV/EPMA	----

Tabela 3.4: Análise de calcopirita após dissolução em solução ácida sob condições atmosféricas (continuação).

Referência	Parâmetros experimentais	Fases detectadas e técnica	Fase intermediária (Hipóteses)
Hirato <i>et al.</i> (1987)	Partículas; Solução: 0,2 M H ₂ SO ₄ , 0,5 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; T=85 °C; t=432 h.	S por MEV/EPMA	----
Dutrizac (1989)	Partículas; Solução: 0,3 M H ₂ SO ₄ , 0,15 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; T=95 °C; t=1-72 h.	S por MEV/EDS	----
Yin <i>et al.</i> (1995)	Eletrodo; Solução: 1 M HClO ₄ , 0,5-1,8V <i>vs.</i> SCE; T=25 °C; N _{2(g)} .	S por XPS	Fase deficiente em ferro e CuS ₂ detecção da pré-onda anódica.
Klauber <i>et al.</i> (2001)	Partículas; Solução: H ₂ SO ₄ pH 1,3-1,9; 0,2 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; 0,1M FeSO ₄ ; T=50-80 °C; t=2 h.	S e dissulfeto (S ₂ ²⁻) por XPS	----
Abraitis <i>et al.</i> (2004)	Partículas; Solução: HCl pH 2,5; 0,3 V <i>vs.</i> SHE; T=25 °C; t=3 h.	Sulfato (SO ₄ ²⁻) por XPS	Fase deficiente em ferro.
Mikhlin <i>et al.</i> (2004)	Partículas; Solução: 0,5 M H ₂ SO ₄ , 0,2 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ou 1 M HCl, 0,4 M FeCl ₃ ; T=50 °C; t=1h.	S por XPS, XRD e XAS	Fase deficiente em metal amorfo.

Tabela 3.4: Análise de calcopirita após dissolução em solução ácida sob condições atmosféricas (continuação).

Referência	Parâmetros experimentais	Fases detectadas e técnica	Fase intermediária (Hipóteses)
Carneiro e Leão (2007)	Partículas; Solução: H ₂ SO ₄ pH 0,15; 0,45 L O ₂ /min; 0-2 M NaCl, 25 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; T=95 °C; t=10 h.	S por XRD	----
Viramontes-Gamboa <i>et al.</i> (2007)	Partículas; Solução: 15-30 g/L H ₂ SO ₄ ; 0,5-0,7 V <i>vs.</i> SCE; T=80 °C.	S por MEV	----
Córdoba <i>et al.</i> (2008)	Partículas; Solução: H ₂ SO ₄ pH 18 + nutriente; 0,3-0,6 V <i>vs.</i> Ag/AgCl; T=35-68°C.	S, CuS, goetita (FeOOH) e jarositas por XDR	CuS: formação em baixo potencial redox.
Parker <i>et al.</i> (2008)	Eletrodo; Solução: 1 M HCl, 0,57 <i>vs.</i> Ag/AgCl; T=25 °C; t=24 h.	S por RS	Fase deficiente em metal.
Majuste <i>et al.</i> (2012-b)	Partículas; Solução: 0,1 M H ₂ SO ₄ ; 0,6-1 V <i>vs.</i> EPH; T=25 °C, t=0,5-6 h.	Cu ₅ FeS ₄ e S por S-SAXDR e fase deficiente em metal e CuS por RS	----

Legenda: Ag/AgCl = Eletrodo de prata / cloreto de prata (+0.207 *vs.* EPH a 25 °C, 3.0 mol/L KCl), ECS = eletrodo de calomelano saturado (+0.241 *vs.* EPH a 25 °C), EDS = espectroscopia de energia dispersiva, EPH = eletrodo padrão de hidrogênio, EPMA = microanalisadores de sonda eletrônica, MEV = microscopia eletrônica de varredura, S-SAXDR = difração de raios X em baixo ângulo usando radiação síncrotron, XPS = espectroscopia fotoeletrônica de raios X, XRD = difração de raios X, XAS = espectroscopia de absorção de raios X, RS = espectroscopia Raman.

3.5 Eletroquímica

O comportamento eletroquímico da calcopirita tem sido muito estudado a fim de colaborar no entendimento da cinética da reação e na elucidação dos produtos intermediários formados durante a dissolução da calcopirita. A Tabela 3.5 apresenta um resumo das técnicas e dos parâmetros que vêm sendo adotados. As reações eletroquímicas que ocorrem na sua superfície tem relação íntima com as propriedades termodinâmicas, com o eletrólito usado e com a condutividade (WARREN *et al.*, 1982).

A fim de entender como varia a solubilidade da calcopirita, técnicas voltamétricas e potenciométricas auxiliam na elucidação das regiões anódicas ativa, passiva e transpassiva, na determinação de parâmetros como corrente crítica, corrente de passivação, potencial de repouso, potencial de passivação, potencial de transpassivação, resistência da solução eletrolítica, resistência à transferência de carga, valores de capacitância e determinação do mecanismo de reação.

Tabela 3.5: Resumo de técnicas eletroquímicas e condições experimentais usadas em estudos de dissolução da calcopirita em soluções ácidas e condições atmosféricas (Tabela adaptada de MAJUSTE, 2011).

Referências	Parâmetros experimentais	Método eletroquímico com as variáveis
Biegler e Swift (1979)	EDR (3000 rpm); T = 25°C; N _{2(g)} , Solução 1 M: H ₂ SO ₄ ou HCl	VL (E ≈ 0,4 - 1,3 V vs EPH; v = 20 mV/s); VC (E ≈ 0,4 - 1,5 V vs EPH; v = 20 mV/s); CA (E ≈ 0,99 - 1,19 V vs EPH)
Warren <i>et al.</i> (1982)	EM, SAM; T = 25°C; Solução: H ₂ SO ₄ 0,01-1M ou HClO ₄ 1 M; 0,002-0,8 M Fe ²⁺ ou Cu ²⁺ .	VL (E ≈ 0,59 - 1,1 V vs EPH; v = 30 mV/min); CA (E ≈ 0,59 - 1,04 V vs EPH)
Biegler e Horne (1985)	EDR (3000 rpm); T = 25°C; N _{2(g)} , Solução 1 M: H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ ou HClO ₄ .	VL (E ≈ 0 - 1,0 V vs EPH; v = 20 mV/s); VC (E ≈ 0 - 1,0 V vs EPH; v = 20 mV/s);
Yin <i>et al.</i> (1995)	EM, T = 25°C; Solução 1 M HCl ou HClO ₄	VL (E ≈ 0,25 - 0,56 V vs EPH; v = 20 mV/s);
Arce e Gonzáles (2002)	EPC; T = 25°C; N _{2(g)} , Solução 1 M H ₂ SO ₄ .	VC (E ≈ (-0,4) - 0,6 V vs EPH; v = 20 mV/s);
Hiroyoshi <i>et al.</i> (2004)	EM; SAM; T = 25°C; N _{2(g)} ; Solução: 0,1 M H ₂ SO ₄ , 0-0,1 M Fe ²⁺ ou Cu ²⁺ .	VL (E ≈ 0,45 - 0,95 V vs EPH; v = 10 mV/s); EIE (A = 5 mV; Freq. = 2.10 ⁴ - 10 ⁻¹ Hz)
Mikhlin <i>et al.</i> (2004)	EM, T = 20°C; Solução 1 M HCl, 1M H ₂ SO ₄ + 0,2 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ ou 1 M HCl + 0,4 M FeCl ₃	VC (E ≈ (-0,3) - 0,8 V vs EPH; v = 5 mV/s);

Tabela 3.5: Resumo de técnicas eletroquímicas e condições experimentais usadas em estudos de dissolução da calcopirita em soluções ácidas e condições atmosféricas (continuação).

Referências	Parâmetros experimentais	Método eletroquímico com as variáveis
Lazaro e Nicol (2006)	EDR (200 rpm); T = 60°C; N _{2(g)} , Solução 1 M H ₂ SO ₄ 0,01-1 M Fe ²⁺ .	VC (E ≈ 0,4 - 0,9 V vs EPH; v = 5 mV/s); RA (E ≈ 0,05 - 0,8 V vs EPH; v = 20 mV/s);
Nava e González (2006)	EPC; T = 25°C; N _{2(g)} , Solução 1,7 M H ₂ SO ₄ .	VC (E ≈ 0,6 - 1,6 V vs EPH; v = 100 mV/s);
Hiroiyoshi <i>et al.</i> (2008)	EM; SAM; T = 25°C; N _{2(g)} ; Solução: 0,01-1 M H ₂ SO ₄ , 0,001-0,1 M Fe ²⁺ , Fe ³⁺ ou Cu ²⁺ .	VL (E ≈ 0,45 - 0,95 V vs EPH; v = 10 mV/s);
Nava e González (2008)	EPC; T = 25°C; N _{2(g)} , Solução 1,7 M H ₂ SO ₄ .	VC (E ≈ (-0,3) - 0,7 V vs EPH; v = 100 mV/s);
Ghahremaninezhad <i>et al.</i> (2010)	EM; T = 25°C; Solução 0,5 M H ₂ SO ₄ .	VL (E ≈ 0,24 - 2,04 V vs EPH; v = 0,05-50 mV/s); EIE (A = 10 mV; Freq. = 10 ⁵ - 10 ⁻² Hz)
Majuste <i>et al.</i> (2012 - b)	EM; T = 25°C; N _{2(g)} , Solução 0,1 M H ₂ SO ₄ , pH ≈ 1.	VL (E ≈ 0,65 - 1,3 V vs EPH; v = 0,05 mV/s); CA (E ≈ 0,80 - 1,2 V vs EPH)
Dakubo <i>et al.</i> (2012)	EM; T = 23°C; Solução H ₂ SO ₄ ou H ₂ SO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₈ pH = 2.	VL (E ≈ 0,46 - 0,94 V vs EPH; v = 10 mV/s); EIE (A = 10 mV)
Ghahremaninezhad <i>et al.</i> (2012)	EM; T = 25°C; Solução 0,5 M H ₂ SO ₄ , Fe ³⁺ ou Fe ²⁺ .	EIE (A = 10 mV; Freq. = 10 ⁵ - 10 ⁻² Hz)

Legenda: A = amplitude, CA = Cronoamperometria, E = potencial aplicado, EDR = eletrodo de disco rotativo, EIE = Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EPC = eletrodo de pasta de carbono, EM = eletrodo massivo, EPH = eletrodo padrão de hidrogênio, Freq. = frequência, RA = redissolução anódica, SAM = sistema de agitação magnética, T = Temperatura, VL = voltametria de varredura linear, VC = voltametria cíclica, v = velocidade de varredura de potencial.

Apesar de um grande número de investigações, existem inconsistências nos trabalhos. Muitas vezes isso se deve a condições experimentais não informadas, como, por exemplo, a origem do mineral, temperatura, pH, velocidade de varredura, faixa de frequência etc.

3.5.1 Curva de polarização

A polarização anódica para eletrodos de calcopirita normalmente é iniciada no potencial de repouso, também nomeado potencial misto ou potencial de corrosão. Após o potencial de repouso, entre 0,35 e 0,75 vs. EPH, como tem sido citado na literatura, um pico de corrente, também designado pré-onda anódica (Fig. 3.7), pode ser revelado. Esta região tem sido atribuída a fases intermediárias deficientes em ferro. Entretanto, a carga e a forma das curvas diferem com o tempo de exposição do eletrodo à oxidação atmosférica e com o tempo de imersão do eletrodo na solução antes de iniciar o ensaio eletroquímico (BIGLER e SWIFT, 1979; YIN *et al.*, 1995, MAJUSTE *et al.*, 2012-b).

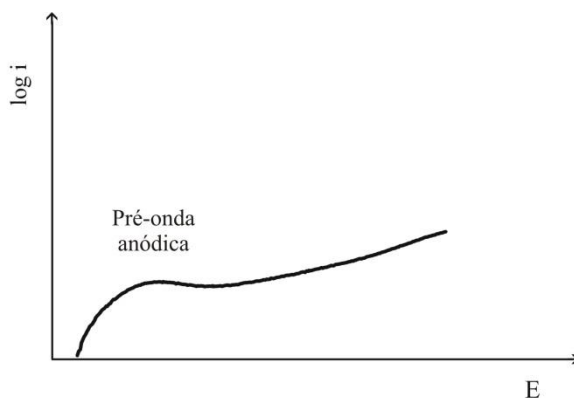


Figura 3.7: Perfil da pré-onda anódica determinada em curva de polarização anódica.

3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) pode relacionar características eletroquímicas do material através de um circuito equivalente. A análise dos resultados de EIE pode fornecer informações sobre processos físicos e químicos presentes na interface eletrodo/solução, dentre elas, a resistência da solução eletrolítica, a resistência à transferência de carga, a capacitância e Impedância de Warburg (elemento difusional).

Poucos estudos de dissolução da calcopirita foram realizados utilizando Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A Tabela 3.6 apresenta um resumo dos trabalhos feitos com calcopirita utilizando EIE.

Tabela 3.6: Resumo das condições experimentais usadas em estudos de dissolução da calcopirita por EIE.

Referências	Parâmetros experimentais	Variáveis
Velásquez <i>et al.</i> (1998)	EM; Solução 0,05 M Na ₂ B ₄ O ₇ , pH = 9,2.	Freq. = 10 ⁴ - 10 ⁻² Hz.
Hiroyoshi <i>et al.</i> (2004)	EM; SAM; T = 25°C; N _{2(g)} ; Solução: 0,1 M H ₂ SO ₄ , 0-0,1 M Fe ²⁺ ou Cu ²⁺ .	A = 5 mV; Freq. = 2.10 ⁴ - 10 ⁻¹ Hz.
Bevilaqua <i>et al.</i> (2004)	EM; T = 30°C; Biolixiviação: <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> em FeSO ₄ , pH = 1,8.	A = 10 mV; Freq. = 10 ⁵ - 10 ⁻² Hz.
Ghahremaninezhad <i>et al.</i> (2010)	EM; T = 25°C; Solução 0,5 M H ₂ SO ₄ .	A = 10 mV; Freq. = 10 ⁵ - 10 ⁻² Hz.
Liu e Li (2010)	EM; T = 25°C; Solução 0,1 M NaCl	A = 5 mV; Freq. = 10 ⁵ - 10 ⁻² Hz.
Liu e Li (2011)	EM; T = 25°C; Solução 10 ⁻¹ -10 ⁻³ FeCl ₃ .	A = 5 mV; Freq. = 10 ⁵ - 10 ⁻² Hz.
Juan <i>et al.</i> (2011)	EM; Solução 0,1 M KNO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇ , + etil xantato, pH = 9.	A = 5 mV; Freq. = 10 ⁵ - 10 ⁻² Hz.
Dakubo <i>et al.</i> (2012)	EM; T = 23°C; Solução H ₂ SO ₄ ou H ₂ SO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₈ pH = 2.	A = 10 mV
Ghahremaninezhad <i>et al.</i> (2012)	EM; T = 25°C; Solução 0,5 M H ₂ SO ₄ , Fe ³⁺ ou Fe ²⁺ .	A = 10 mV; Freq. = 10 ⁵ - 10 ⁻² Hz.

Legenda: A = amplitude, EM = eletrodo massivo, Freq. = frequência, T = temperatura.

Em meio ácido Hiroyoshi *et al.* (2004) empregaram EIE para estudar o efeito dos íon Cu²⁺ e Fe²⁺ na formação da camada passiva. Os espectros de impedância

indicaram o crescimento de uma camada passiva de elevada resistência na superfície da calcopirita em ácido sulfúrico na ausência de íons ferrosos e de íons cúpricos. Um circuito em série entre R_e (resistência da solução) e um circuito paralelo R-CPE (resistência – elemento de fase constante) foi assumido como circuito equivalente (Hiroyoshi *et al.*, 2004). A coexistência desses íons provocou o desenvolvimento de outra camada de produto que inibe o crescimento da camada passiva na região ativa (Hiroyoshi *et al.*, 2004). Em função da frequência final adotada ter sido 10^{-1} Hz, ou seja, uma frequência intermediária, provavelmente algum elemento foi impedido de ser observado, como por exemplo, um elemento difusional, já que, este ocorre em baixa frequência.

Ghahremaninezhad *et al.*, (2010), examinaram por EIE eletrodos de calcopirita em solução de ácido sulfúrico no potencial de repouso e em potenciais menores e maiores que o potencial de repouso. No potencial de circuito aberto (0,405 mV vs. EPH), o espectro de impedância revelou a existência de uma fina camada na superfície do eletrodo que segundo os autores é formada durante a preparação do eletrodo. Acima de 0,740 mV esta camada se mostrou estável e foi atribuída ao sulfeto deficiente em metal $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$. Aumentando o potencial (740 – 940 mV vs. EPH), a camada previamente formada dissolveu e uma segunda camada sugerida como $Cu_{1-x}S_2$ foi formada na superfície. Ambas apresentam características de camada passiva.

Dakubo *et al.*, (2012) empregaram a técnica de Espectroscopia de Impedância eletroquímica para determinar a resistência à transferência de carga do eletrodo de calcopirita nas soluções de ácido sulfúrico com e sem peroxidissulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$). A presença de $Na_2S_2O_8$ diminuiu a resistência à transferência de carga da calcopirita de 2650 Ω para 900 Ω . Indicações apontaram que a etapa lenta é a dissolução do cobre que é controlada pela taxa de reação na superfície.

Ghahremaninezhad *et al.*, (2012) utilizaram EIE a fim de estudar a cinética do processo de lixiviação da calcopirita na presença do par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} em solução uma solução de ácido sulfúrico. Através da metodologia dos autores foi possível constatar que a etapa lenta de dissolução da calcopirita é devido à lenta difusão de ferro, através de uma película passiva.

Como evidenciado na Tabela 3.6, poucos trabalhos utilizaram a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para o estudo da dissolução da calcopirita. Para a investigação em meio ácido, apenas o ácido sulfúrico foi analisado por esta

técnica. Nenhum trabalho envolvendo a aplicação de EIE na lixiviação de CuFeS_2 em ácido clorídrico e nítrico foi encontrado nesta revisão bibliográfica.

Tendo em vista a importância da espectroscopia de impedância eletroquímica e o fato de poucos trabalhos a terem utilizado para um estudo eletroquímico mais completo, esta técnica foi um ponto relevante nesta dissertação.

3.6 Técnicas Aplicadas

3.6.1 Curva de polarização

Na técnica potenciocinética ou potenciodinâmica o levantamento das curvas de polarização são baseadas na aplicação de uma varredura de potencial ao eletrodo de trabalho em apenas um único sentido, catódico ou anódico, finalizando em um potencial determinado. São denominados diagramas E vs. $\text{Log } I$ (potencial vs. densidade de corrente) como mostra a Figura 3.8, na qual a descrição dos parâmetros e regiões está descrita no Quadro 3.1 (BRETT, 1996).

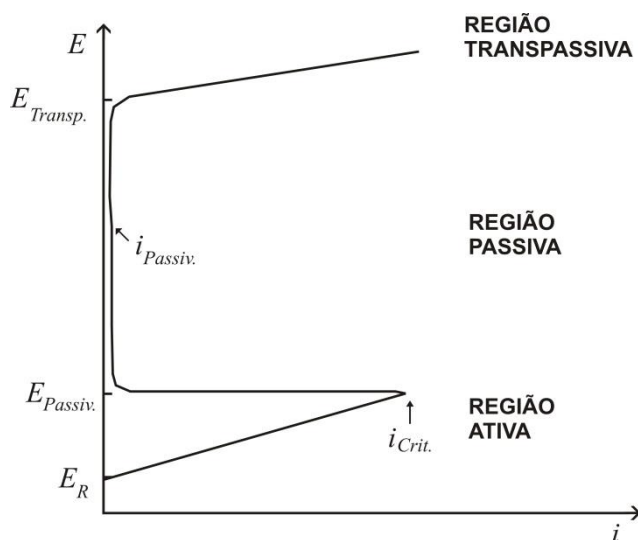


Figura 3.8: Esquema para a determinação dos parâmetros em uma curva de polarização anódica. (Imagem adaptada de TALBOT, 1998).

Quadro 3.1: Descrição das regiões e dos parâmetros da curva de polarização anódica (adaptada de TALBOT, 1998).

Região ativa	Faixa de potencial onde o metal dissolve como íons a baixas condições de oxidação.
Região passiva	Faixa de potencial em que a passivação prevalece.
Região transpassiva	Faixa de potencial onde o metal dissolve como íons a elevadas condições de oxidação.
Potencial de repouso (E_r)	O potencial para corrente igual a zero.
Potencial de passivação ($E_{\text{passiv.}}$)	O limite inferior do intervalo passivo.
Potencial de transpassivação ($E_{\text{transp.}}$)	O limite superior do intervalo passivo.
Densidade de corrente crítica ($i_{\text{crítica}}$)	Densidade de corrente ativa no potencial de passivação.
Densidade de corrente passiva ($i_{\text{passiv.}}$)	Densidade de corrente na faixa passiva.

3.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão abrangente das características elétricas da interface de um material (eletrodo) com a solução e permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades (MCDONALD *et al.*, 2005, CARVALHO *et al.*, 2006). A EIE tem sido bastante utilizada em diversos estudos, pois seus resultados podem ser correlacionados com variáveis como transporte de massa, taxa de reações químicas, corrosão, propriedades dielétricas, defeitos, microestrutura e influência na condutância de sólidos. (MCDONALD *et al.*, 2005).

A EIE é um método que, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, aplica-se um potencial de corrente alternada. Essas medições são realizadas em diferentes frequências de corrente alternada. A análise da resposta do sistema contém informações sobre os mecanismos de corrosão, e os valores das resistências envolvidas no processo. Esta técnica envolve ensaios não destrutivos e os resultados de medidas de impedância eletroquímica podem ser interpretados em termos

de circuitos elétricos equivalentes, compreendendo elementos tais como resistência, capacitância e indutância (BRETT *et al.*, 1996).

Um sinal de potencial $E(t) = E_0 \text{sen}(\omega t)$ aplicado a uma célula eletroquímica tem como resultado a corrente $i(t) = i_0 \text{sen}(\omega t + \phi)$. A frequência envolvida é dada por $\omega = 2\pi f$. Em que f é a frequência com que a corrente alternada oscila, medida em Hz e ω é a frequência angular medida em (rad/s). ϕ é a diferença de fase entre a corrente e a voltagem. Para um sistema puramente resistivo, ϕ é zero (MCDONALD *et al.*, 2005). A relação entre as propriedades do sistema e a resposta a tensão periódica ou corrente é complexa. A transformada de Laplace simplifica significativamente o tratamento matemático, mas este não será abordado aqui e pode ser encontrado em outras bibliografias como LASIA (2002), MCDONALD *et al.*(2005) e ORAZEM e TRIBOLLET (2008).

A Impedância eletroquímica traduz a resposta média do sistema a uma pequena perturbação senoidal. A razão entre a transformada de Laplace de potencial (E) e de corrente (I) é expressa em unidades de resistência, Ω , por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, e é chamada impedância, Z (Eq. 3.20) (LASIA, 2002).

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (3.20)$$

A fim de simplificar os cálculos de impedância, o resultado obtido para a perturbação periódica de um circuito elétrico, pode ser representado usando a notação complexa. Cada medida de impedância é representada pelo vetor de impedância Z, composto por suas componentes imaginária ($-Z'$) e real (Z'') (Eq. 3.21) e podem ser representadas no plano através das coordenadas cartesianas ou polar (Fig. 3.9) (MCDONALD *et al.*, 2005).

$$\vec{Z} = Z' + jZ'' \quad (3.21)$$

Em que $j = -1^{1/2}$.

Os dois valores de coordenadas retangulares são (Equações 3.22 e 3.23):

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \phi \quad (3.22) \quad \text{e} \quad \text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \text{sen} \phi \quad (3.23)$$

Com o ângulo de fase dado pela Equação 3.24

$$\phi = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (3.24)$$

E o módulo dado pela Equação 3.25

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.25)$$

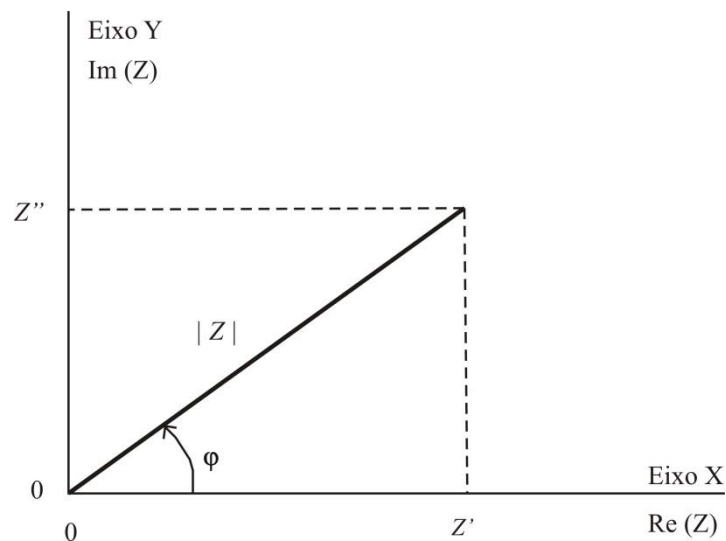


Figura 3.9: Impedância Z plotada como um vetor planar usando coordenadas retangular ou polar. (Imagem de MCDONALD *et al.*, 2005).

As representações gráficas mais comuns para a técnica de EIE são os diagramas de *Nyquist* e *Bode*. Os dados de impedância são mais frequentemente representados no plano complexo de impedância ou formato de *Nyquist*. Os dados são apresentados como um conjunto de pontos, em que cada ponto corresponde a uma frequência de medição diferente. Uma desvantagem do formato *Nyquist* é a de que a dependência da frequência não é visível. Nesta representação os valores experimentais de Z_{real} e Z_{im} são apresentados em um gráfico $Z_{\text{im}} \text{ vs. } Z_{\text{real}}$, como mostrado na Figura 3.10 (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

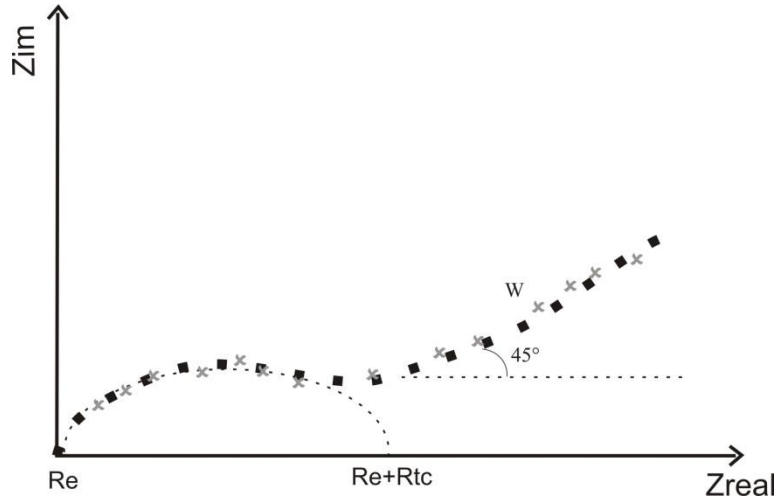


Figura 3.10: Diagrama de *Nyquist* em que R_e é a resistência da solução eletrolítica, R_{tc} é a resistência à transferência de carga e W é a impedância de *Warburg*.

Nos processos sob controle parcial ou total de transporte de massa por difusão, é necessário levar em consideração a impedância de *Warburg* W . O termo é reservado para o caso especial de difusão linear semi-infinita. Neste caso, o diagrama de *Nyquist*, é caracterizado pela presença de um trecho retilíneo, formando um ângulo de 45° com o eixo real. Matematicamente, a impedância de *Warburg* é representada pela Eq. 3.26 (LASIA, 2002).

$$W = \sigma \omega^{-1/2} - j\sigma \omega^{-1/2} \quad (3.26)$$

Em que σ é o coeficiente de *Warburg* dado pela Eq. 3.27.

$$\sigma = \left(\frac{1}{2^{1/2}} \right) \left[\frac{RT}{(zF)^2} \right] \left(\frac{1}{C_{Ox}^0 D_{Ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_R^0 D_R^{1/2}} \right) \quad (3.27)$$

Onde C_{Ox}^0 e C_R^0 e são as concentrações iniciais das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente, e D_{Ox} e D_R são os coeficientes de difusão dessas espécies.

Dessa forma, a Equação 3.26 sugere que a impedância de *Warburg* pode ser considerada como uma combinação em série de um pseudoresistor com um pseudocapacitor dado pelas Equações 3.28 e 3.29 respectivamente (WOLYNEC, 2002).

$$R_W = \sigma \omega^{-1/2} \quad (3.28) \quad \text{e} \quad C_W = \sigma^{-1} \omega^{-1/2} \quad (3.29)$$

Nem o capacitor nem o resistor são considerados verdadeiros, já que, dependem da frequência.

A funcionalidade no que diz respeito à frequência é vista com mais clareza na representação de *Bode* mostrado na Figura 3.11 para a log de $|Z|$ e para ângulo de fase. A frequência é geralmente apresentada em uma escala logarítmica para revelar o comportamento importante visto em frequências mais baixas.

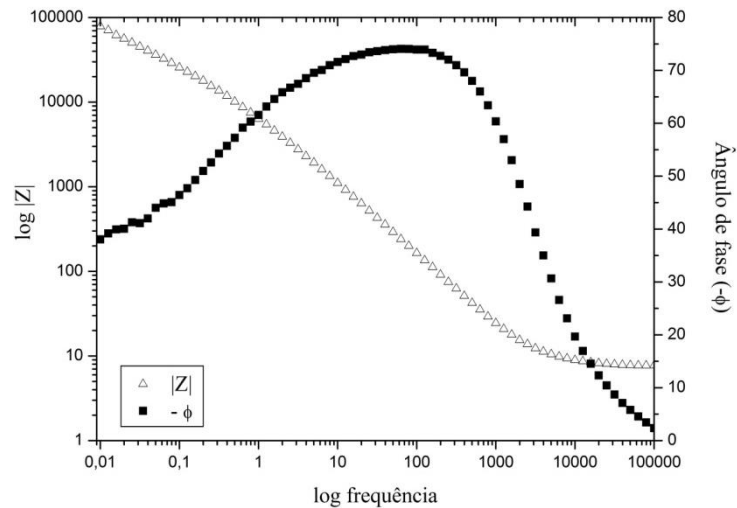


Figura 3.11: Diagrama de *Bode*.

A resposta prática de um espectro de impedância pode ser interpretada na forma de circuitos elétricos equivalentes, compreendendo elementos tais como impedância, resistência e capacitância (Fig. 3.12).

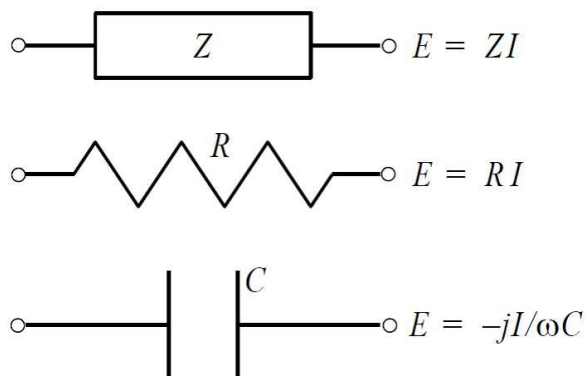


Figura 3.12: Elementos de um circuito com as relações entre potencial E e corrente I . (Imagem de WOLYNEC, 2002).

A resposta de impedância dos eletrodos raramente mostra a resposta ideal esperada para reações eletroquímicas individuais. A resposta de impedância reflete tipicamente a distribuição de reatividade que é geralmente representado em circuitos elétricos equivalentes como um elemento de fase constante (CPE). A impedância pode ser expressa em termos de um elemento de fase constante (CPE) (Eq. 3.30) (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

$$CPE = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad (3.30)$$

Quando $\alpha = 1$, CPE é um capacitor ideal (Eq. 3.31).

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad (3.31)$$

Em que Z_c é impedância relativa a um elemento puramente capacitivo.

3.6.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. No espalhamento Raman, uma radiação monocromática no visível (na maioria das vezes) interage com a molécula e é espalhada com frequências ligeiramente modificadas. Esta variação corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais. O efeito Raman foi previsto por Smekal (1923) e descoberto experimentalmente por Raman (1928) (SALA, 1996).

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula. Nesse processo, fótons incidentes sofrem espalhamento por moléculas e trocam com elas quanta de energia vibracional. Isso pode ser visualizado na Figura 3.13. Embora a molécula possa passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e deve-se esperar que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas no infravermelho (SALA, 1996; OLIVEIRA, 2001).

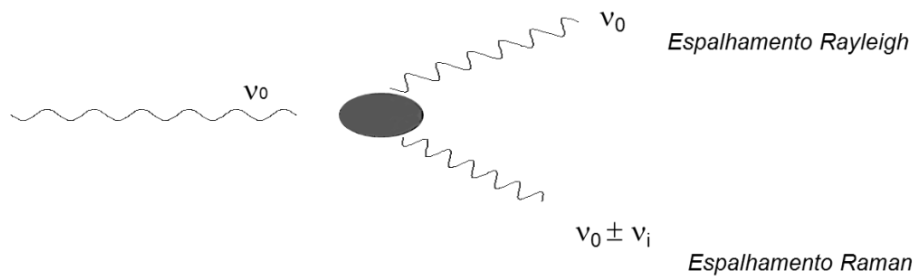


Figura 3.13: Efeito Raman.

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do infravermelho em que se considera o momento dipolar intrínseco, ou melhor, a variação deste momento com a vibração (SALA, 1996; SALA 2008).

A incidência de um campo elétrico em uma molécula causa um deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos levando a formação de um momento de dipolo induzido. A propriedade das cargas se rearranjarem sob a ação do campo constitui a polarizabilidade, e pode ser escrito $P = \alpha E$, sendo α a polarizabilidade da molécula e E o vetor do campo elétrico da radiação incidente. A polarizabilidade α pode ser escrita, num desenvolvimento em série da coordenada interna q , única coordenada normal do sistema em estudo, (Eq. 3.32) (SALA, 1996):

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (3.32)$$

Pode-se escrever as expressões dependentes do tempo para o campo elétrico (Eq. 3.33) e a coordenada interna (3.34):

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.33)$$

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (3.34)$$

ν_v = frequência vibracional

ν_0 = frequência da radiação incidente

O momento de dipolo induzido está representado na Equação 3.35.

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (3.35)$$

Os termos de ordem mais alta podem ser desprezados para pequena variação de coordenada interna q . A equação acima pode ser reescrita (Eq. 3.36).

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (3.36)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente, e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequência $\nu_0 - \nu_v$ (espalhamento Raman Stokes) e $\nu_0 + \nu_v$ (espalhamento Raman anti-Stokes) (SALA, 1996).

Para os dois últimos termos terem contribuição, é necessário que $\frac{d\alpha}{dq} \neq 0$, ou seja, que haja variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio (SALA, 1996).

No efeito Raman, tanto moléculas diatômicas heteronucleares, como homonucleares apresentam atividade, pois em ambos os casos ocorrem variações da polarizabilidade com a vibração. No espectro, teremos classicamente uma banda do lado de frequências mais baixas, Stokes, e uma do lado de frequências mais altas, anti-Stokes. As duas deveriam ter a mesma intensidade, mas a Stokes é mais intensa do que a anti-stokes. Esse comportamento é explicado pelo modelo quântico que resulta no fato de que o efeito Raman envolve os estados inicial, final e um conjunto de estados virtuais como mostrado na Figura 3.14 (SALA, 1996).

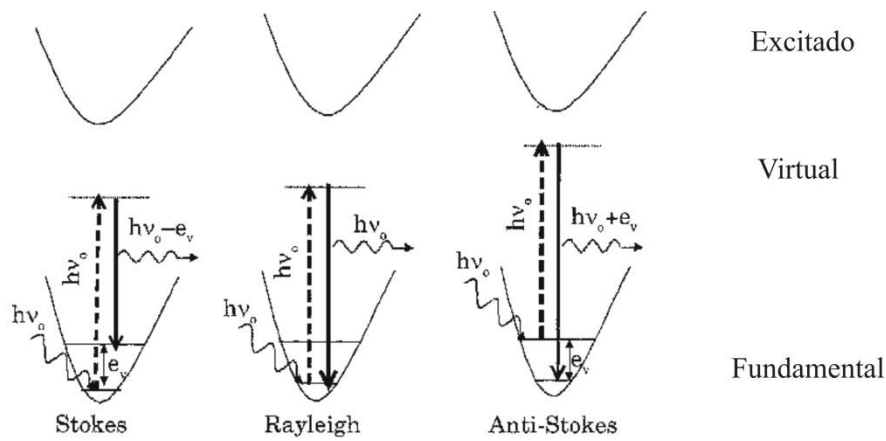


Figura 3.14: Esquema dos mecanismos de espalhamento Rayleigh, Raman Stoke e Raman anti-Stokes. (Imagem adaptada de SALA, 1996).

A interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos origina o espalhamento Raman. O resultado prático são espectros intensidade Raman em unidade arbitrária vs. número de onda em cm^{-1} . Os espectros Raman obtidos podem ser comparados com os espectros obtidos a partir de minerais de alta pureza utilizados como padrões.

Capítulo 4: Metodologia de pesquisa

4.1 Preparação das amostras de calcopirita

As amostras de calcopirita utilizadas foram compradas de *Ward's Natural Science, N.Y.* e são procedentes da mina Durango, México. Os eletrodos foram preparados pelo grupo de pesquisa coordenado pela Prof.^a Virginia S. T. Ciminelli da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG em colaboração ao trabalho aqui realizado. As amostras de 1 cm² de área exposta e 0,5 cm de espessura foram embutidas em uma resina Epoxy (Epofix®, Struers). A metodologia de preparo da amostra completa pode ser encontrada em MAJUSTE *et al.*, 2012-b.

Devido à heterogeneidade intrínseca da calcopirita, um material natural, cada amostra tende a apresentar um comportamento que difere ligeiramente de outras amostras. Portanto, tanto quanto possível, os ensaios foram realizados utilizando apenas uma amostra.

4.2 Caracterização das amostras

O eletrodo de calcopirita foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS). Para o MEV, utilizou-se um microscópio JEOL (JSM 6360 LV) e para o EDS foi utilizado um espectrômetro *Thermo Noram (Quest)*. A análise da superfície do eletrodo também foi feita por espectroscopia Raman usando um instrumento *Horiba Jobin Yvon (Labram HR800)*, equipado com laser He-Ne operando em 633 nm com detector CCD refrigerado por N₂ líquido. A potência utilizada foi de 20 mW incidindo na amostra por um microscópio Olympus BX-41 equipado com objetivas 10, 50 e 100x. A resolução espectral foi de 1 cm⁻¹. Uma média de 10 acumulações com tempo de aquisição de 60 segundos foi realizada. O MEV/EDS e os espectros Raman foram realizados imediatamente após o preparo da amostra e após a polarização anódica.

4.3 Preparo das soluções ácidas

Três soluções diferentes foram preparadas: HCl, HNO₃ e H₂SO₄, todas de concentração 0,1 mol/L. As soluções foram preparadas com água deionizada e com os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, todos reagentes de grau analítico (Synth®).

4.4 Caracterização das soluções usadas como lixiviante

A análise quantitativa de baixos teores de metais por elemento, no caso ferro e cobre, das soluções utilizadas como agentes lixiviantes, foi realizada através da técnica de absorção atômica em um espectrômetro modelo *Hitachi-Z8200* acoplado a um forno de grafite *Hitachi*. As análises foram conduzidas após o preparo das soluções e após os ensaios de polarização potenciodinâmica. O objetivo de fazer análise de absorção atômica foi de quantificar ferro e cobre lixiviados após a aplicação de uma faixa de potencial no sistema. Os resultados desta análise associados às curvas de polarização anódica permitiram o cálculo da eficiência do processo de dissolução da calcopirita nos diferentes lixiviantes (HCl, HNO₃ e H₂SO₄).

4.3 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram conduzidas em temperatura ambiente usando uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos com volume do eletrólito de 150 mL. A cela foi montada de acordo com o esquema montado na Fig. 4.1.

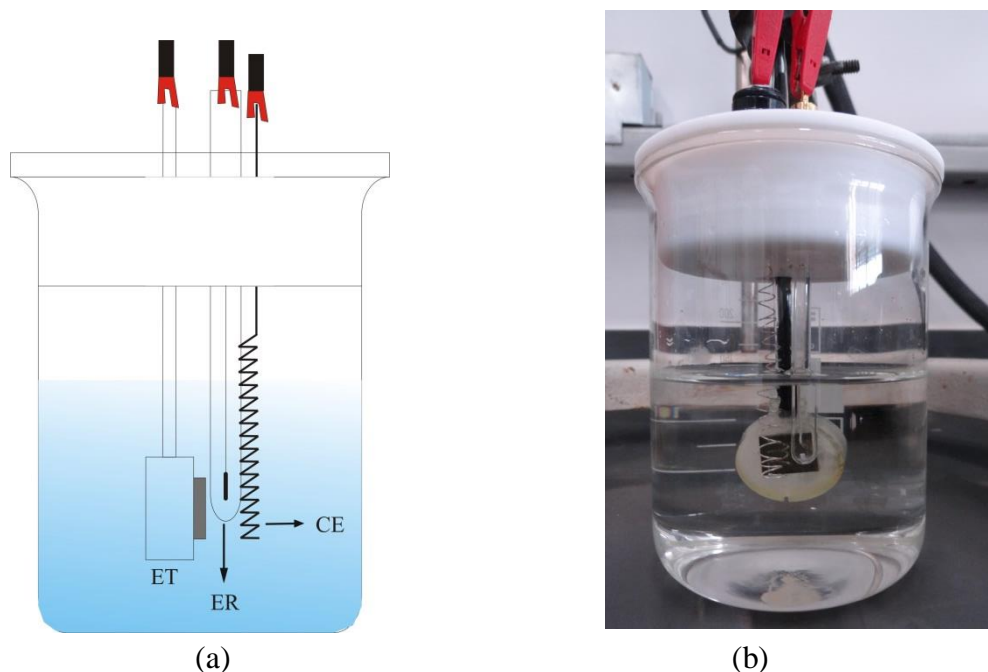


Figura 4.1: (a) Esquema da cela eletroquímica de três eletrodos, em que ET é o eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência e CE o contra eletrodo. (b) Cela eletroquímica utilizada para os ensaios de Polarização, OCP e EIE.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato da marca *Princeton Applied Research*, modelo *Versa Stat 2*, software *Versa Studio*.

4.3.1 Eletrodos

O eletrodo de trabalho (Fig. 4.2) utilizado foi o próprio mineral, calcopirita, com geometria quadrada e dimensões 1,0 cm x 1,0 cm. Antes de cada análise a superfície do eletrodo foi polida com pasta de alumina 1 μm e depois com pasta de alumina 0,05 μm a fim de remover qualquer camada formada devido à uma corrosão atmosférica e para retirar as irregularidades da superfície. Em seguida o eletrodo foi lavado com água deionizada e colocado em banho de ultrassom por 2 minutos. Todos os experimentos foram conduzidos sem agitação da solução.



Figura 4.2: Eletrodo de trabalho de CuFeS_2 .

O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl , $\text{KCl}_{(\text{sat})}$. O potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação ao eletrodo de referência. Pode ser um eletrodo padrão de hidrogênio (Eletrodo Padrão de Hidrogênio - EPH) que por definição possui um potencial igual a 0 V. Entretanto, devido às dificuldades de preparação e manutenção do EPH, outros eletrodos de referência são utilizados como o Ag/AgCl saturado esquematizado na figura 4.3. O eletrodo de referência é uma meia-célula com um potencial de eletrodo exatamente conhecido, independente da concentração do analito ou de outro íon presente na solução em estudo. No eletrodo de referência utilizado a semi-reação pode ser escrita pela Equação 4.1. O valor do seu potencial de equilíbrio é igual a 0,199 V a 25°C.

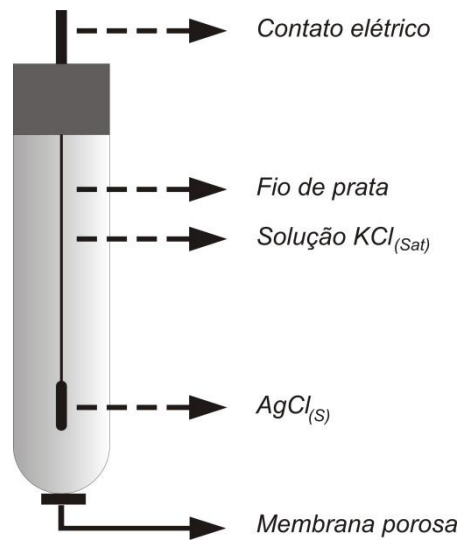
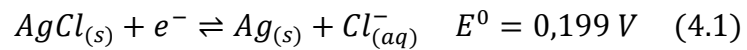


Figura 4.3: Eletrodo de referência de Ag/AgCl, $KCl_{(sat)}$.



O contra eletrodo ou eletrodo auxiliar utilizado foi um fio de platina (Pt) enrolado (Fig. 4.4). O contra eletrodo deve ser constituído de um material inerte na faixa de potencial em que será empregado e deve possuir área superficial maior do que a do eletrodo de trabalho.

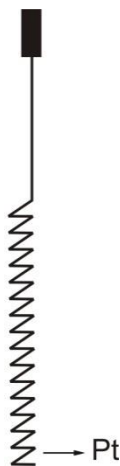


Figura 4.4: Contra eletrodo de platina.

4.3.2 Potencial de circuito aberto

Antes de cada medida de EIE e de polarização potenciodinâmica, foi realizada uma medida de potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *open circuit potentials*) a fim de determinar o potencial de repouso do sistema.

4.3.3 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização anódica (voltametria linear) foram realizadas em três soluções diferentes, HCl, HNO₃ e H₂SO₄, todas na concentração 0,1 mol/L e pH ≈ 1. Os testes foram conduzidos em temperatura ambiente (25 - 27 ± 0,05) ° C. As curvas de polarização foram obtidas por uma variação no potencial de 0,1 V a 1,3 V (vs Ag/AgCl, KCl_(sat)) e a velocidade de varredura utilizada foi 50 mV.s⁻¹. O potencial de início dos testes foi estabelecido para um valor de aproximadamente 100 mV abaixo do potencial de repouso. Os dados foram analisados através do *software* Origin® 7.0. As curvas de polarização foram feitas com o objetivo de avaliar o comportamento anódico da calcopirita nos variados meios ácidos.

4.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, assim como as curvas de polarização, foram realizados em três soluções diferentes, HCl, HNO₃ e H₂SO₄, todas na concentração 0,1 mol/L e pH ≈ 1. Os testes foram efetuados em temperatura ambiente (25 - 27 ± 0,05) ° C e realizados no potencial de repouso, ou seja, no equilíbrio. A amplitude e a faixa de frequência foram 10 mV e 10⁵ - 10⁻² Hz respectivamente. Para o tratamento e simulação dos circuitos equivalentes foi utilizado o *software* ZviewTM. Através da EIE uma avaliação comparativa da dissolução da calcopirita nos três diferentes ácidos foi realizada. Uma análise em termos do mecanismo de corrosão também foi efetuada.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

5.1 Testes Eletroquímicos

5.1.1 Curvas de polarização

As curvas de polarização foram determinadas em três diferentes soluções, HCl, HNO₃ e H₂SO₄, todas em concentração 0,1 M e são apresentadas na Figura 5.1 por um diagrama E vs. log i. O potencial aplicado foi medido em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl_(sat).

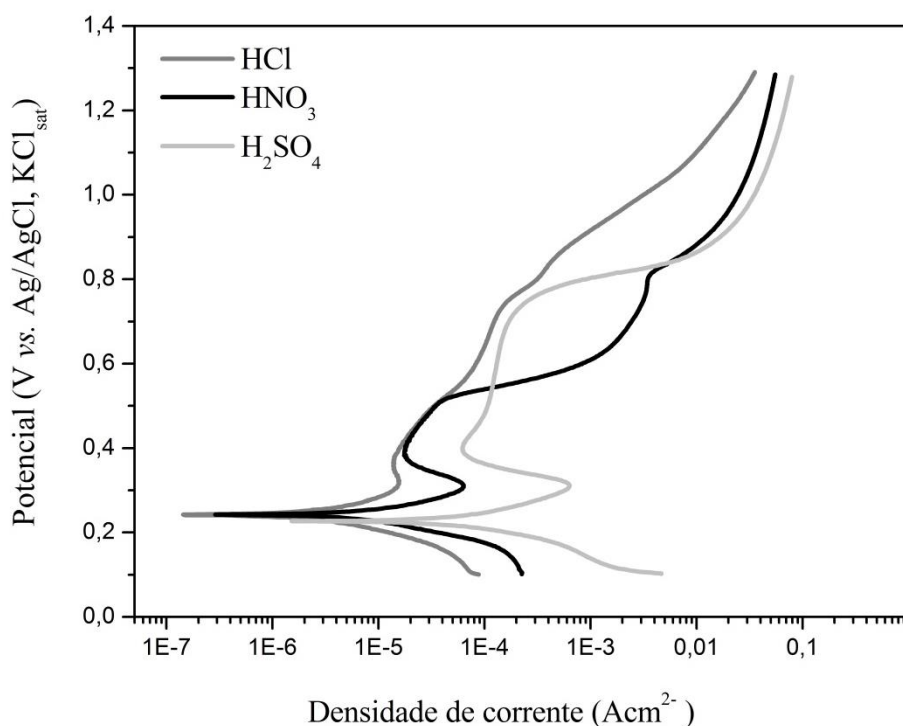


Figura 5.1: Curvas de polarização anódica E vs. log i determinadas em soluções 0,1M de HCl, HNO₃ e H₂SO₄ a 25°C e com velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹.

A partir da polarização anódica, pode-se determinar uma série de parâmetros que estão apresentados na Tabela 5.1. A densidade de corrente crítica é a corrente que, ao ser atingida, promove a passivação do material. A densidade de corrente passiva é a densidade de corrente na faixa passiva. O potencial de passivação (ou potencial de Flade) é o potencial limite para a formação de um filme semiconductor. Quanto mais próximo do potencial de repouso, menor é a polarização necessária para passivar. O potencial de transpassivação é o potencial em que a camada de passivação se rompe e a densidade de corrente volta a aumentar.

A análise eletroquímica dos parâmetros determinados nas curvas de polarização anódica (Tabela 5.1) da amostra de calcopirita em três meios diferentes (HCl, HNO₃ e H₂SO₄), exibe uma corrente crítica maior para o ácido sulfúrico e menor para os ácidos nítrico e clorídrico nesta ordem. Isto demonstra que a formação da camada passiva na calcopirita ocorre em tempo posterior para o H₂SO₄, ou seja, ele permanece um período de tempo maior na região ativa. A partir do potencial de passivação ($E_{\text{passiv.}}$), orientando-se para a região de potenciais mais positivos, um filme semiconductor é formado na superfície da calcopirita e permanece estável em uma certa faixa de potencial, até que, o potencial de transpassivação ($E_{\text{transp.}}$) seja alcançado. Em potenciais maiores que $E_{\text{transp.}}$, a camada é rompida. A faixa de passivação para o ácido sulfúrico é a maior e este ácido apresenta a maior corrente de passivação, sugerindo que apesar de possuir uma camada de passivação que permanece estável por mais tempo, esta camada permite maior passagem de corrente do que as camadas formadas nos eletrodos de calcopirita imersos nos demais ácidos.

Tabela 5.1: Parâmetros determinados a partir das curvas de polarização da amostra de calcopirita nas soluções de HCl, HNO₃ e H₂SO₄ 0,1M.

Solução (0,1 mol/L)	i_{crit} (A/cm ²)	$i_{\text{passiv.}}$ (A/cm ²)	$E_{\text{passiv.}}$ (mV)	$E_{\text{transp.}}$ (mV)	Faixa de passivação (mV)
HCl	$1,559 \cdot 10^{-5}$	$1,367 \cdot 10^{-5}$	357	388	31
HNO ₃	$6,343 \cdot 10^{-5}$	$1,791 \cdot 10^{-5}$	389	525	136
H ₂ SO ₄	$6,428 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	397	750	353

Legenda: i_{crit} = densidade de corrente crítica, $i_{\text{passiv.}}$ = densidade de corrente de passivação, $E_{\text{passiv.}}$ = potencial de passivação e $E_{\text{transp.}}$ = potencial de transpassivação.

A polarização anódica, como dito anteriormente, não foi iniciada a partir do potencial de repouso, como diversos trabalhos o fizeram (BIGLER e SWIFT, 1979; WARREN *et al.*, 1982; HIROYOSHI *et al.*, 2004; YIN *et al.*, 1995, MAJUSTE *et al.*, 2012-b), mas 100 mV abaixo do potencial de repouso, podendo ser comparado com trabalhos que também iniciaram a polarização de um potencial levemente catódico (GHAHREMANINEZHAD, A., 2010; GHAHREMANINEZHAD, A., 2012). Esse procedimento experimental foi escolhido para garantir que toda a região anódica fosse incluída na polarização, entretanto pode ter havido influência da região catódica na formação dos produtos na camada da calcopirita.

Relacionar a quantidade de carga (Fig. 5.2) com os dados experimentais de absorção atômica (Tabela 5.2) realizados em alíquotas retiradas após o ensaio de polarização, que determina o quanto de íons foi para a solução, fornece uma ideia da eficiência do processo. A análise apenas em termos da carga envolvida nos processos de lixiviação da calcopirita empregando tensão demonstra inicialmente que, a dissolução em H_2SO_4 exibe um quantitativo maior de carga, mas considerando os dados experimentais da análise de absorção atômica feito após o teste de polarização, a dissolução em HCl apresenta uma eficiência quase cinco vezes maior do que em ácido sulfúrico e nítrico. As densidades de concentração de ferro e cobre por carga para os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico são 4,870 mg/LC, 1,232 mg/LC e 1,277 mg/LC respectivamente. A lixiviação da calcopirita em ácido clorídrico apresenta maior densidade de concentração em mg/L de ferro e cobre por Coulomb (C) passado, portanto, maior eficiência. Em uma análise puramente eletroquímica poder-se-ia concluir que em o H_2SO_4 a calcopirita dissolveria mais, mas em termos de eficiência, o HCl é o melhor lixiviante. Essa baixa eficiência para H_2SO_4 e HNO_3 pode estar relacionada a alguma reação paralela que esteja competindo com a dissolução do cobre e ferro.

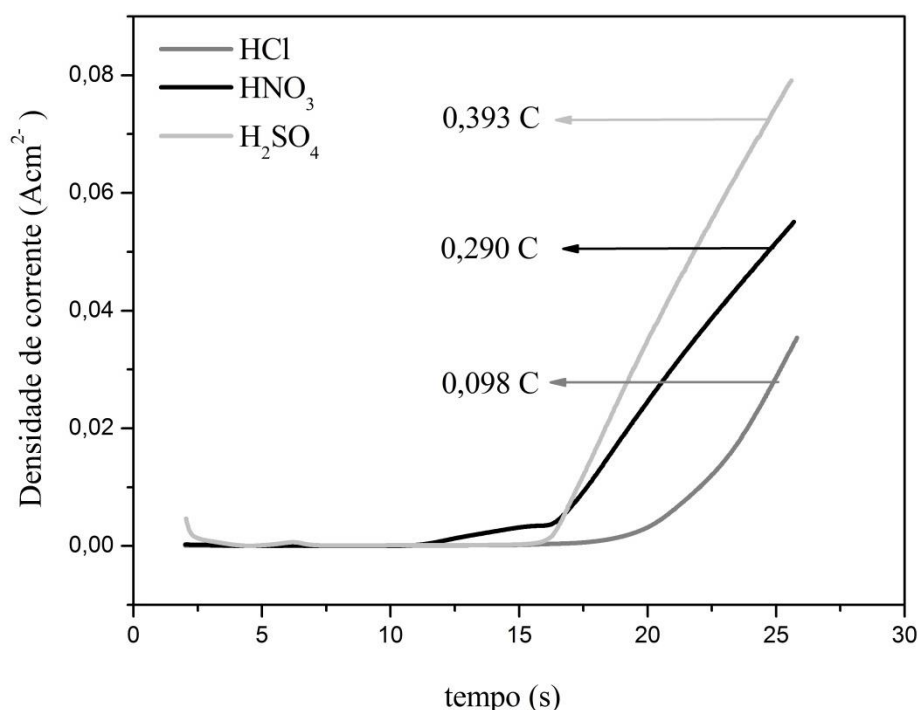


Figura 5.2: Curvas de polarização anódica i vs. t determinadas em soluções 0,1M de HCl, HNO_3 e H_2SO_4 a $25^\circ C$ e com velocidade de varredura $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 5.2: Análise de absorção atômica após polarização.

Solução 0,1 M	Concentração de Ferro (mg/L)	Concentração de Cobre (mg/L)
HCl	0,1978	0,2795
HNO ₃	0,2195	0,1378
H ₂ SO ₄	0,1787	0,3230

As curvas de polarização E vs. log i foram determinadas em triplicatas autênticas e apresentaram boa reprodutibilidade como pode ser visto na Figura 5.3. O potencial aplicado foi medido em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl_(sat).

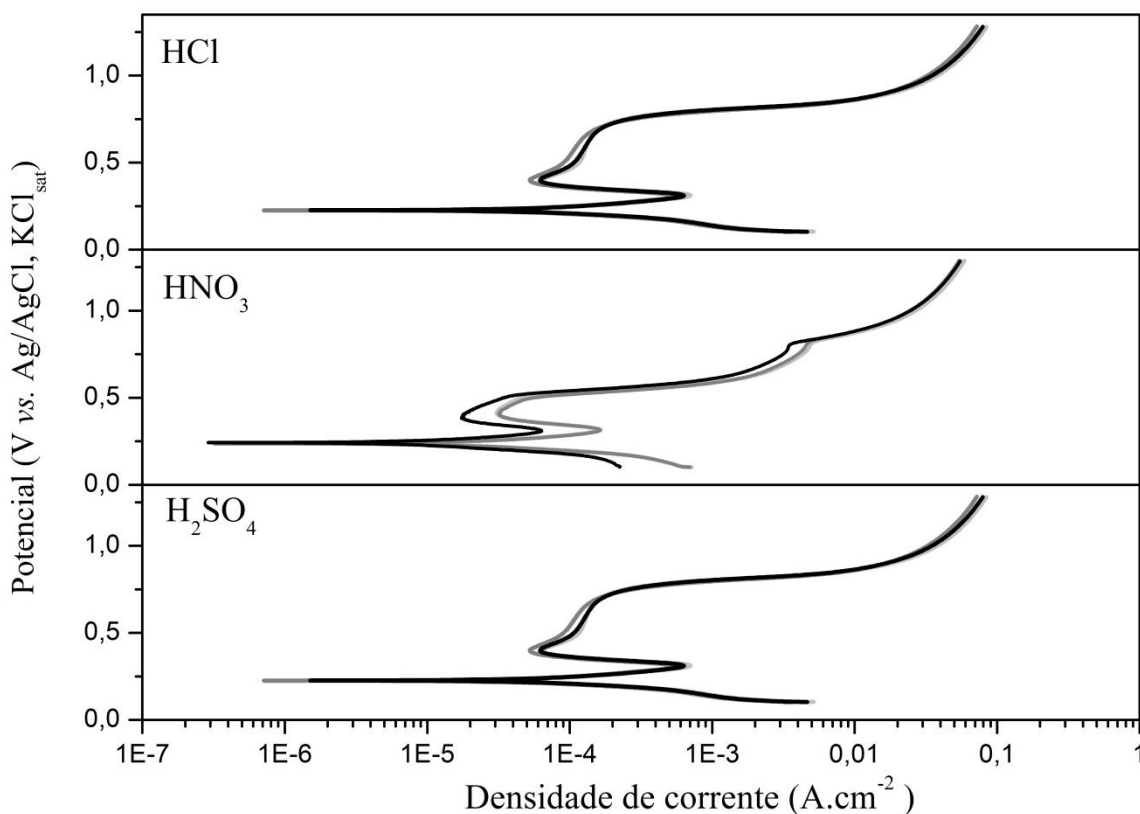


Figura 5.3: Curvas de polarização determinadas em triplicata nas soluções 0,1M de HCl, HNO₃ e H₂SO₄ a 25°C e com velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹.

5.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no potencial de repouso (E_r), nas mesmas soluções usadas na polarização, HCl, HNO₃ e H₂SO₄ 0,1 M. Antes de cada medida de impedância, um ensaio de potencial de circuito aberto (OCP) foi feito a

fim de determinar o potencial de repouso do sistema para se trabalhar com a impedância na região de equilíbrio. As medidas de OCP não foram realizadas para distinguir o comportamento da calcopirita nos diferentes ácidos. O resultado é um gráfico E(V) vs. t(s). As medidas de impedância foram realizadas em triplicata, então, três OCPs foram feitos para cada solução e estão representados na Figura 5.4.

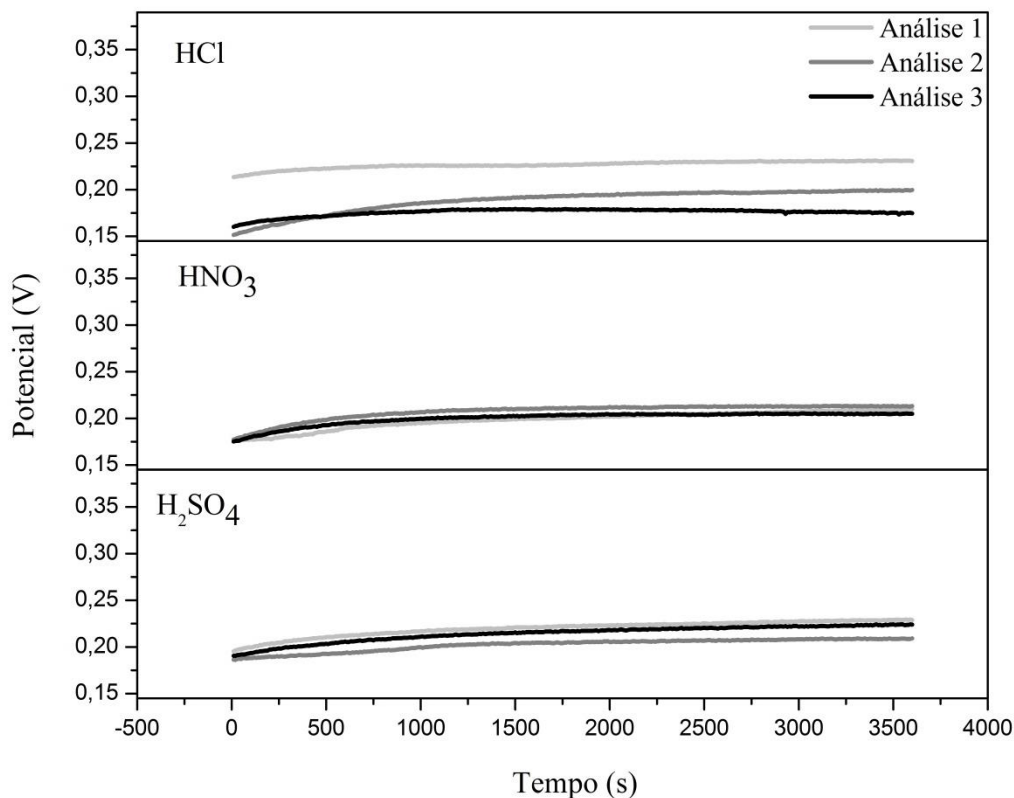


Figura 5.4: Curvas de potencial de circuito aberto determinadas em triplicata nas soluções 0,1M de HCl, HNO₃ e H₂SO₄ a 25°C.

O perfil apresentado pelas curvas na Figura 5.4 foi o mesmo para os três ácidos. A curva é ascendente iniciando em potencial abaixo de 200 mV, exceto para a análise 1 em HCl que inicia em 210 mV. Os testes foram conduzidos por um período de 1 hora. Após cerca de 30 minutos até o final da medida ocorreu a estabilização do potencial, no qual o potencial variou em uma taxa inferior a 9mV/30min. O rápido aumento no potencial durante os 15 primeiros minutos de imersão nas soluções indica a formação espontânea de uma camada na superfície do eletrodo provocando a passivação da calcopirita.

As medidas foram reprodutíveis e na Tabela 5.3 pode-se observar isto através dos parâmetros estatísticos. Os parâmetros estatísticos utilizados foram o valor médio do potencial de repouso (\bar{x}) (Eq. 5.1), o desvio padrão (s) (Eq. 5.2) e o coeficiente de variação (CV) (Eq. 5.3) que é o desvio padrão relativo.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (5.1)$$

$$s = \sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (5.2)$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

Tabela 5.3: Potencial de repouso determinado nos ensaios de OCP.

Solução (0,1 mol/L)	E (mV)			Parâmetros estatísticos		
	Análise I	Análise II	Análise III	$E_{\text{méd.}}$ (mV)	s	CV (%)
HCl	230	200	175	202	27,538	14
HNO ₃	209	212	205	209	3,512	2
H ₂ SO ₄	228	209	222	220	9,713	4

Legenda: E = potencial, $E_{\text{méd.}}$ = potencial médio, s = desvio padrão amostral, CV = coeficiente de variação.

Os valores de coeficiente de variação ficaram abaixo de 5% para os ácidos nítrico e sulfúrico, portanto os ensaios foram precisos. Embora para o ácido clorídrico o valor do coeficiente de variação ter sido um pouco maior, deve-se considerar que se trata de uma amostra natural e que antes de cada análise o eletrodo de calcopirita era devidamente polido, tornando a superfície diferente em cada teste.

A Espectroscopia de Impedância eletroquímica é uma poderosa técnica de estudo de superfície e pode ser usada para investigar a formação de camadas na superfície do eletrodo de calcopirita por meio do aumento de resistência.

Ao contrário das análises feitas utilizando polarização, a Espectroscopia de Impedância eletroquímica foi realizada no equilíbrio. Os espectros de impedância comparam o comportamento da dissolução da calcopirita em HCl, HNO₃ e H₂SO₄.

A Figura 5.5 apresenta um comparativo dos espectros de impedância da amostra de calcopirita nos diferentes ácidos testados. A análise do diagrama demonstra que a

dissolução em ácido sulfúrico apresenta maior impedância ($175190 \Omega \cdot \text{cm}^2$), portanto, maior resistência (Tabela 5.4). Isso significa que a dissolução da calcopirita no equilíbrio é pior em ácido sulfúrico e corrobora a análise anterior. A impedância para o HCl e para HNO_3 são muito próximas 91732 e $87784 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nesta ordem, e não exprimem muita diferença na dissolução por esta técnica.

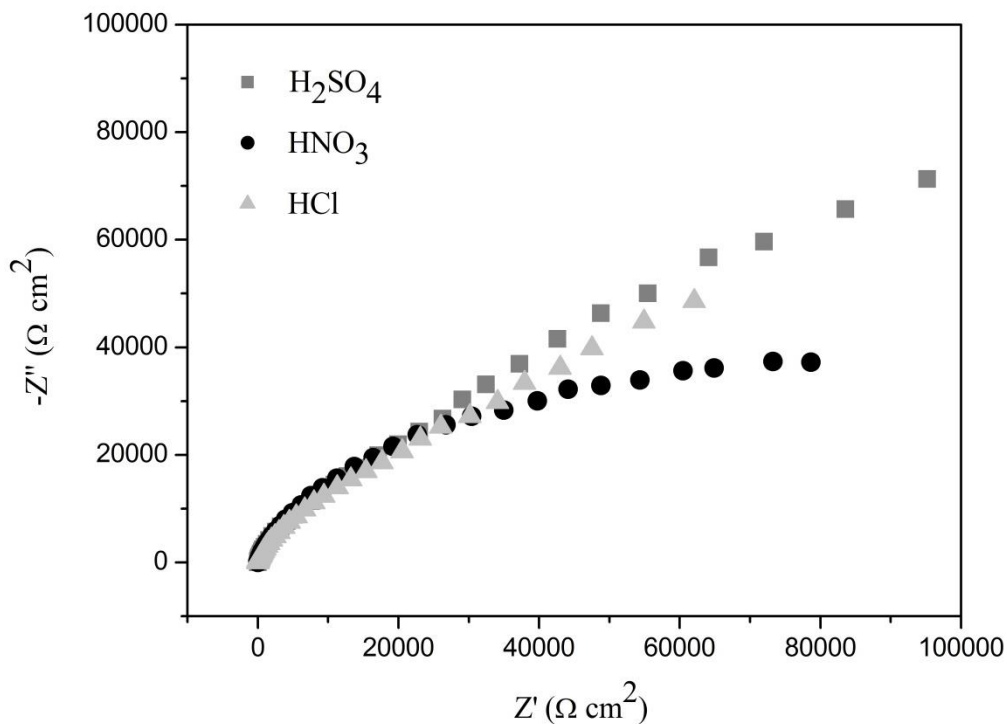


Figura 5.5: Espectro de impedância eletroquímica para um eletrodo de calcopirita nas soluções 0,1M de HCl, HNO_3 e H_2SO_4 a 25°C .

Tabela 5.4: Parâmetros de ajuste das medidas de impedância eletroquímica.

Elementos	HCl (0,1 mol/L)		HNO_3 (0,1 mol/L)		H_2SO_4 (0,1 mol/L)	
	Valor	Erro %	Valor	Erro %	Valor	Erro %
R1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	7,444	0,3599	8,453	0,2581	5,036	0,4787
R2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	21578	2,8265	33688	1,9411	8117	8,3867
CPE1 (F/cm^2)	$8,354 \cdot 10^{-5}$	2,8156	$4,898 \cdot 10^{-5}$	1,8568	$8,282 \cdot 10^{-5}$	8,2312
C2 (F/cm^2)	$1,612 \cdot 10^{-5}$	1,2678	$1,659 \cdot 10^{-5}$	1,0967	$0,991 \cdot 10^{-5}$	2,5182
W1($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	91732	2,3738	87784	1,83772	175190	2,0336

Legenda: R1 e R2 = resistência, CPE1 = elemento de fase constante, C2 = capacitor, W1 = Warburg.

O estudo da dissolução da calcopirita no equilíbrio através de EIE para os três meios ácidos revelaram o mesmo comportamento nos espectros (Fig.5.5). No diagrama de *Nyquist*, em alta e média frequência os espectros indicaram a formação de um semicírculo, em que R2 é determinado. Em baixa frequência, uma linha reta com inclinação de aproximadamente 45° pode ser notada, o que pode sugerir um elemento difusional. Os espectros de impedância foram interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes, e está ilustrado na Figura 5.6.

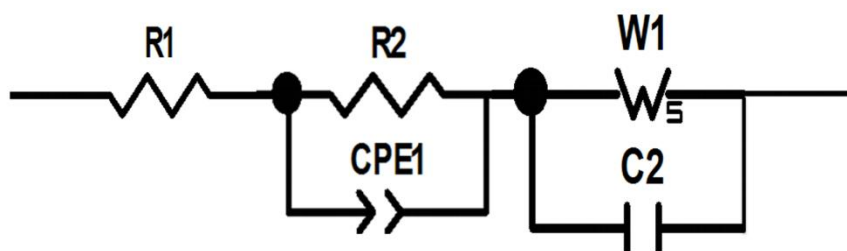


Figura 5.6: Circuito elétrico equivalente proposto para o sistema calcopirita com filme passivo.

O primeiro valor em frequência de 100 kHz informa o valor da resistência da solução (R1). Em frequência intermediária tem-se um circuito em paralelo de uma resistência à transferência de carga (R2) com um elemento de fase constante (CPE1), que ocorre na interface da calcopirita com a camada passiva, este circuito está associado em série com R1. Em baixa frequência um circuito em paralelo de uma resistência nomeada (W1) com um capacitor (C2) está associado em série com o circuito anterior. A difusão de Warburg é usada para indicar um elemento difusional que remete uma resposta ideal, ou seja, forma uma reta inclinada com ângulo de 45°. A resposta de impedância dos eletrodos raramente mostra a resposta ideal esperada para reações eletroquímicas individuais, e esta resposta ideal não foi encontrada nos resultados, nem é possível afirmar sem maiores estudos que esta reta inclinada realmente é um elemento de difusão de Warburg, porém um comportamento difusional foi condizente com o modelo simulado pelo *software* ZviewTM. A simulação associada aos espectros de impedância indica que o processo é controlado pela lenta difusão de ferro e cobre na camada passiva.

Os parâmetros determinados por EIE estão na Tabela 5.4. O elemento R1 corresponde à resistência da solução eletrolítica e os valores foram baixos e muito

próximos para as três soluções ácidas utilizadas (Tabela 5.4). Para o ácido sulfúrico o valor foi ainda menor o que pode ser atribuído ao fato de o H_2SO_4 ser um ácido diprótico, e portanto, possuir maior condutividade molar baseado na lei de migração independente dos íons, enquanto os demais ácidos são monoprotônicos. Para o elemento resistivo R2, o ácido sulfúrico foi o que apresentou menor valor. Um R2 menor significa que mais corrente passa pela camada passiva, ou seja, o filme é menos resistivo. Isso corrobora os dados de corrente na faixa passiva determinada por polarização potenciodinâmica, que expressou menor valor de $i_{\text{passiv.}}$ para o H_2SO_4 . Esta característica pode estar relacionada às diferentes espessuras dos filmes formados na superfície da calcopirita devido aos lixiviantes usados. Os valores de CPE1 e C2 são baixos para todos os ácidos como o esperado, já que, o material é pouco polarizável e os valores não apresentam diferenças significativas para efeito de comparação.

Os diagramas de *Nyquist* e *Bode* são apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8 respectivamente para o HCl, nas Figuras 5.9 e 5.10 respectivamente para o HNO_3 e nas Figuras 5.11 e 5.12 nesta ordem para o H_2SO_4 . Como dito anteriormente, o comportamento dos diagramas foi o mesmo, assim como a simulação dos circuitos equivalentes. A análise do diagrama de *Bode* contribui na visualização da formação de apenas um semicírculo e na determinação do ângulo de inclinação da reta. Para o HCl, $\phi = 38^\circ$, para o HNO_3 $\phi = 25^\circ$ e para o H_2SO_4 $\phi = 37^\circ$.

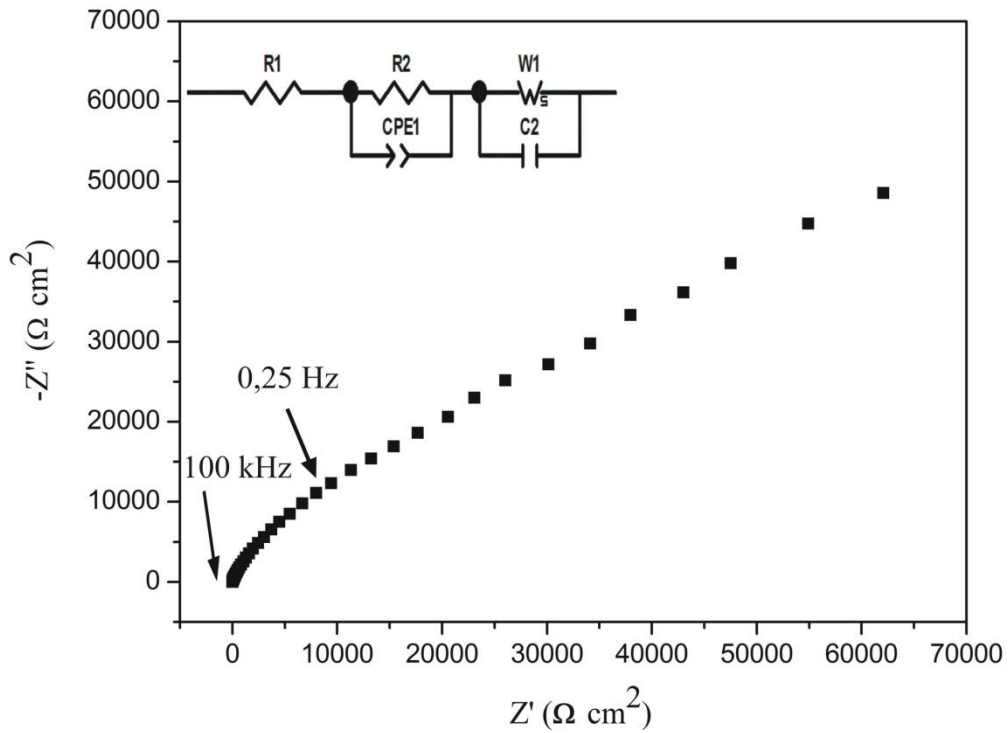


Figura 5.7: Espectro de impedância eletroquímica para um eletrodo de calcopirita a solução 0,1M de HCl a 25°C com o circuito equivalente. Diagrama de Nyquist.

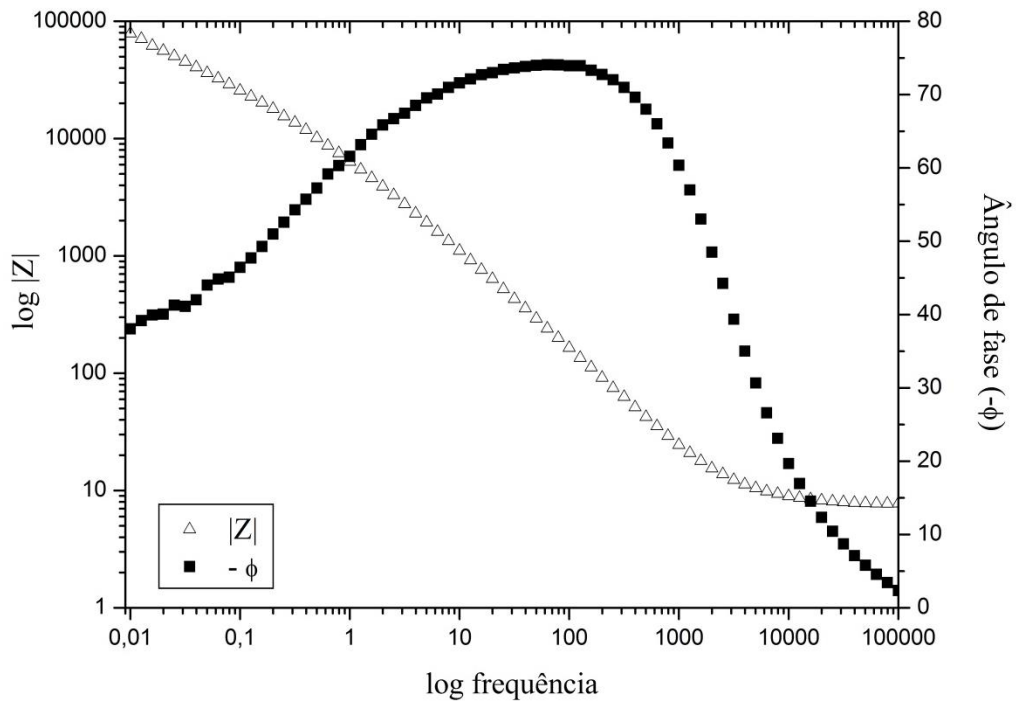


Figura 5.8: Espectro de impedância eletroquímica para um eletrodo de calcopirita na solução 0,1M de HCl a 25°C. Diagrama de Bode.

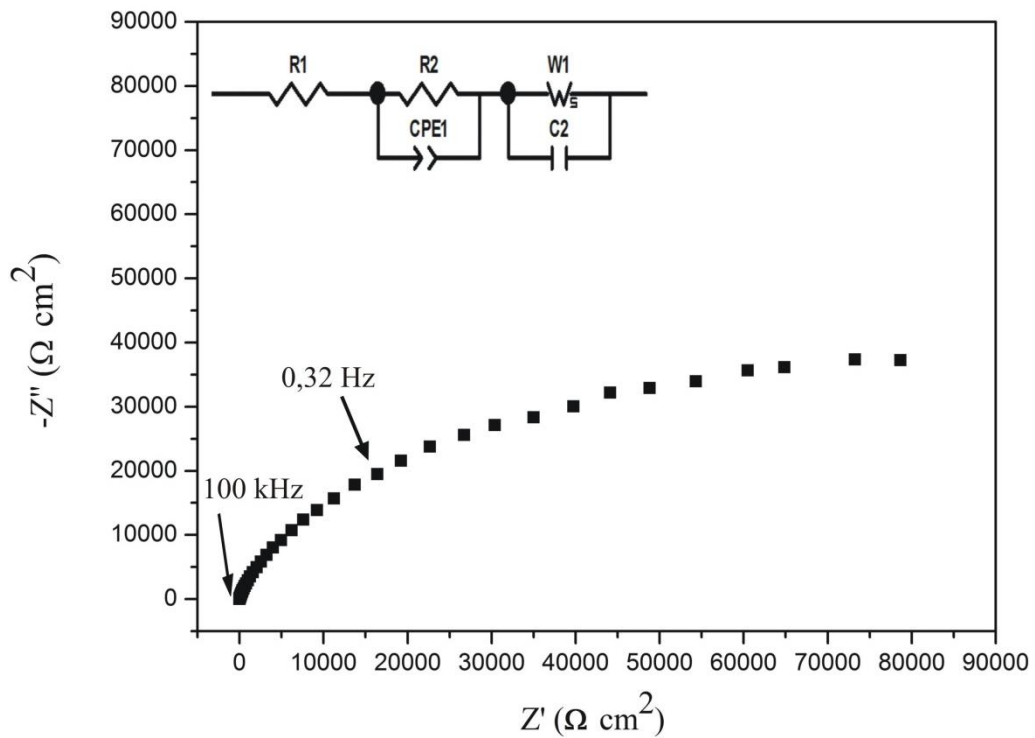


Figura 5.9: Espectro de impedância eletroquímica para um eletrodo de calcopirita na solução 0,1M de HNO_3 a 25°C com o circuito equivalente. Diagrama de Nyquist.

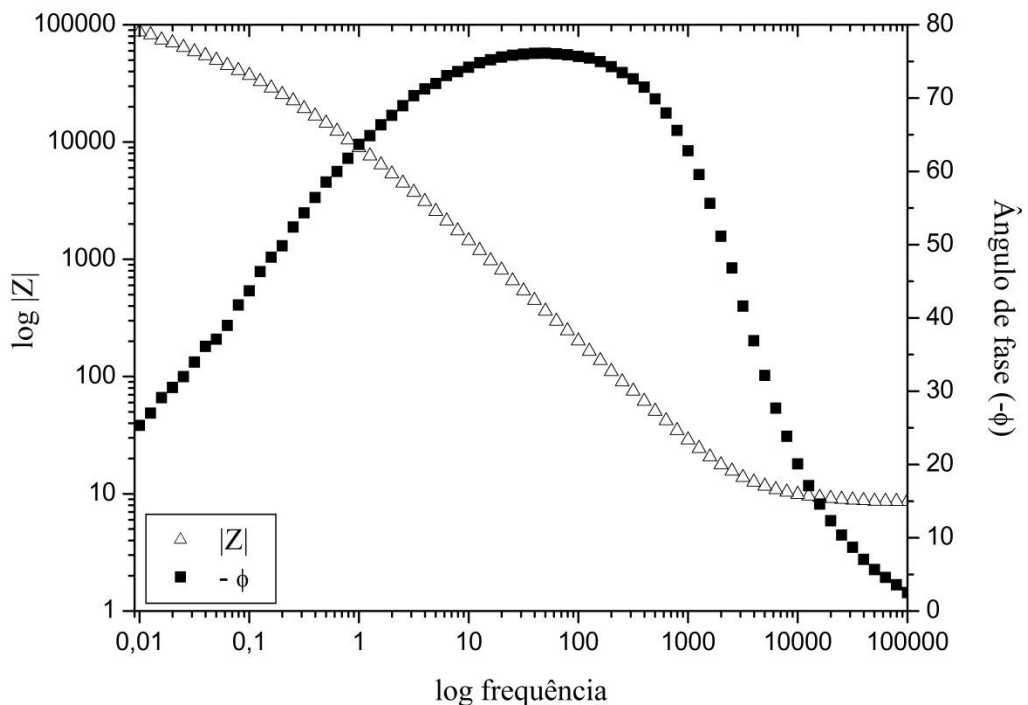


Figura 5.10: Espectro de impedância eletroquímica para um eletrodo de calcopirita na solução 0,1M de HNO_3 a 25°C . Diagrama de Bode.

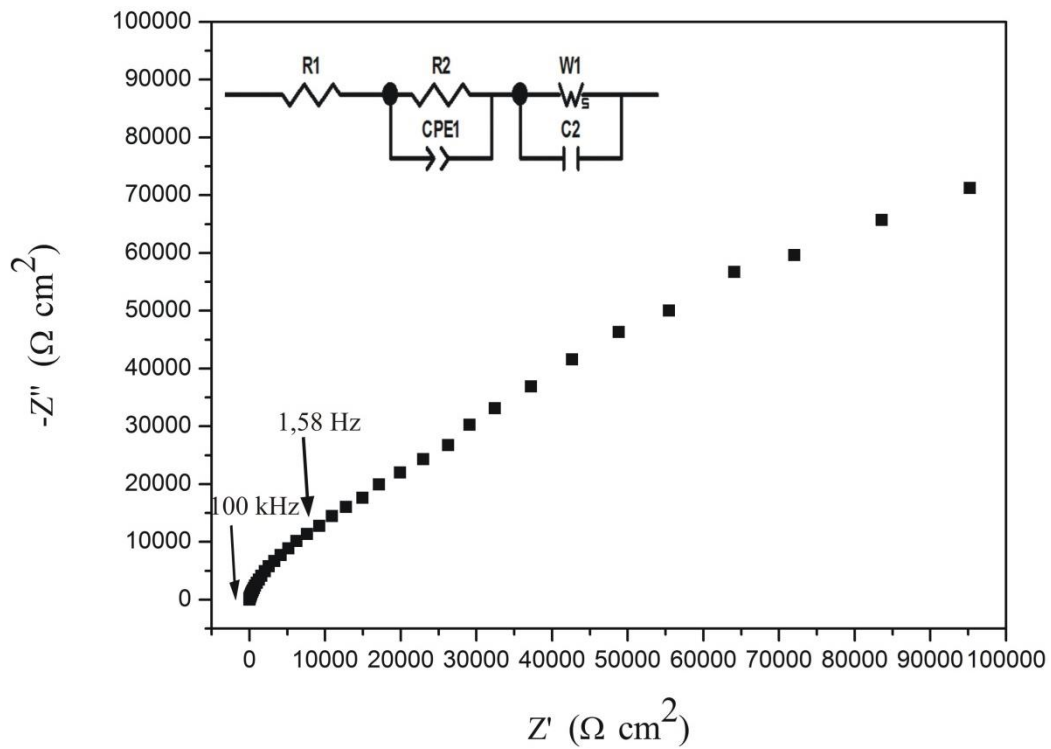


Figura 5.11: Espectro de impedância eletroquímica para um eletrodo de calcopirita na solução 0,1M de H₂SO₄ a 25°C com o circuito equivalente. Diagrama de Nyquist.

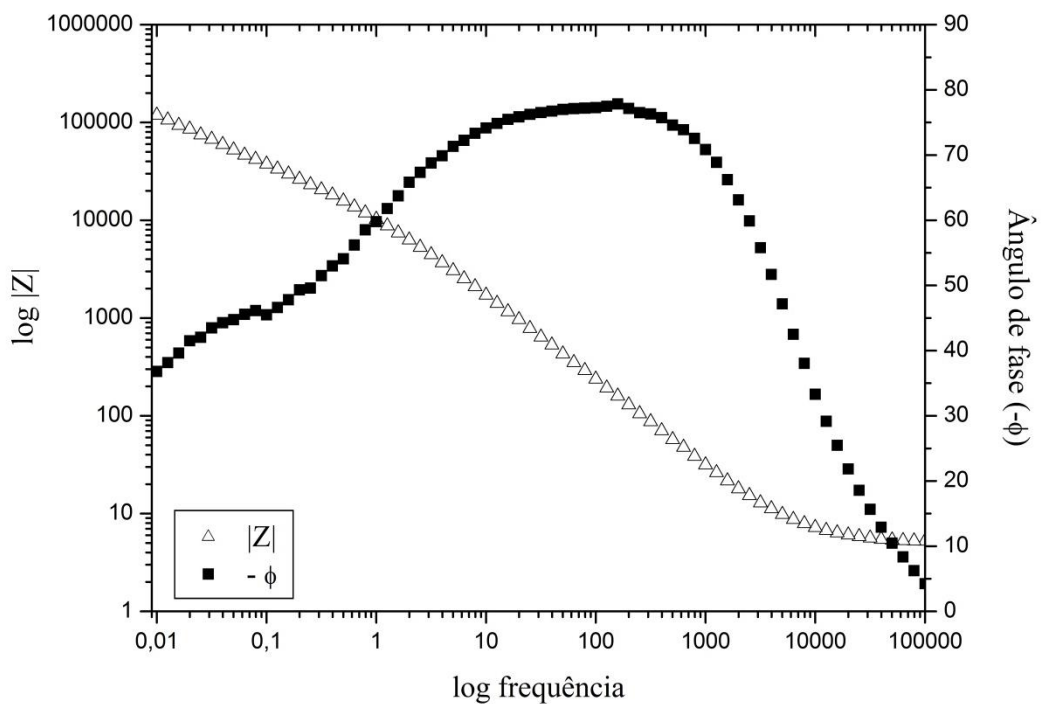


Figura 5.12: Espectro de impedância eletroquímica para um eletrodo de calcopirita na solução de H₂SO₄ 0,1M de a 25°C. Diagrama de Bode.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tri-dimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material. Para a obtenção da imagem foram captados elétrons retroespalhados. O contraste nas imagens obtidas por estes elétrons decorre das diferenças de número atômico dos elementos que compõem a amostra: números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes na amostra. Desta forma, a imagem virtual resultante expressa uma ideia da heterogeneidade da composição da amostra (MANNHEIMER, 2002 e MANSUR, 2012). O contraste topográfico também pode ser obtido através dos elétrons retroespalhados, no qual vales e depressões são regiões mais escuras e elevações e cumes regiões mais claras (MANNHEIMER, 2002).

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) permite a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações, qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes são obtidas pela captação dos raios X característicos resultantes da interação do feixe de elétrons incidido com a amostra (MANSUR, 2012).

As Figuras 5.13, 5.15 e 5.17 apresentam micrografias das amostras de calcopirita. Essas imagens são resultados de análises pontuais feitas em dois ou três pontos diferentes da amostra. A presença de cavidades e fissuras pode ser notada. Essas fissuras e cavidades podem ter origem na formação geológica do mineral ou na fase de preparação dos eletrodos como as etapas de corte e polimento. Impurezas de diversos tamanhos e formas podem ser notadas. Os espectros de EDS das regiões claras que diferem na superfície da calcopirita e das regiões escuras são apresentados nas Figuras 5.14, 5.16 e 5.18. A análise após a polarização anódica nas soluções de HCl, HNO₃ e H₂SO₄ 0,1 M também foi conduzida por EDS e os resultados foram dispostos nas Tabelas de 5.5 a 5.10.

5.2.1 Sistema HCl

Pode-se visualizar nas micrografias (Fig. 5.13) que após a polarização áreas mais escuras tornaram-se evidentes. Estas áreas escuras apareceram em algumas regiões, o que corresponde a uma corrosão localizada, uma vez que, nestas áreas o material foi mais degradado exibindo maior profundidade. A imagem com resolução de 400 X

(Fig. 5.14) mostrou áreas mais claras e que com o auxílio da técnica de EDS foram caracterizadas antes e após a polarização (Tabela 5.6).

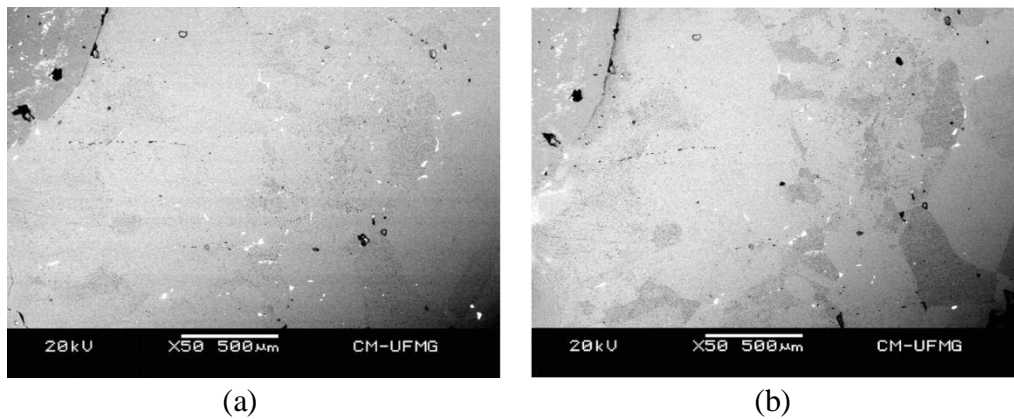


Figura 5.13: Micrografia eletrônica de varredura do eletrodo de calcopirita. (a) após polimento do eletrodo com resolução de 50 X, (b) após polarização potenciodinâmica em solução de HCl0,1M a 25° com resolução de 50 X.

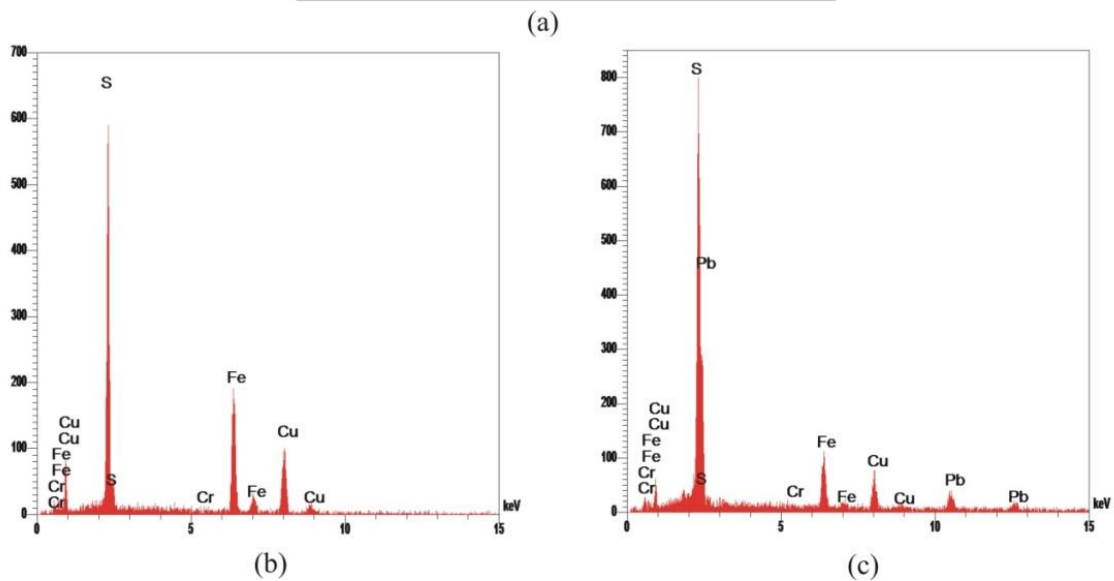
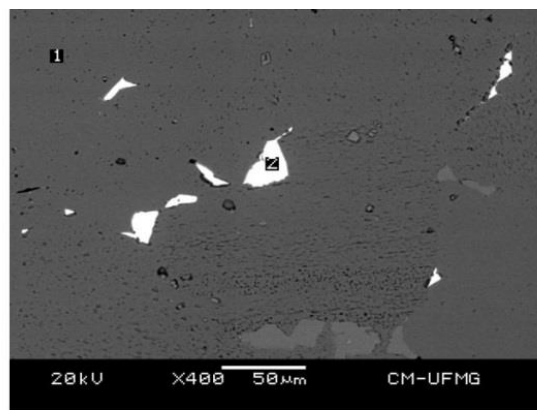


Figura 5.14: Eletrodo polido (a) MEV, (b) EDS região 1, (c) EDS região 2.

A Tabela 5.5 exibe os resultados do EDS para a região 1 (matriz do eletrodo) especificada na Figura 5.14. Os resultados demonstraram uma caracterização qualitativa típica de calcopirita constituída principalmente de S (34,17%), Fe (30,67%) e Cu (34,97%). Após a polarização a porcentagem em peso não variou significativamente: S (33,89%), Fe (29,07%) e Cu (36,75%). A intensidade após a polarização foi menor do que antes da polarização. Essa redução na intensidade inicialmente pode levar a uma análise de que houve dissolução do material. Porém esta diminuição também pode ter ocorrido em função do aumento de rugosidade na superfície causado pela polarização, o que pode ter provocado um aumento no desvio dos elétrons fazendo com que muitos elétrons não fossem capturados pelo detector.

A região 2 apresentou como elementos principais S (17,87%), Fe (14,67%), Cu (14,60%) e Pb (52,47%) como resultado. Um mineral que apresenta estes elementos é a *betekhtinite* de fórmula $Pb_2(Cu, Fe)_{21}S_{15}$, mas apenas utilizando EDS não é possível afirmar identificação do mineral (MINDAT, 2013)

Tabela 5.5: Resultado da análise por EDS antes e após polarização em HCl na região 1.

Antes da polarização			Após polarização		
Elemento	Peso (%)	Intensidade	Elemento	Peso (%)	Intensidade
S	34,17	380,5	S	33,89	303,2
Cr	0,19	1,3	Cr	0,29	1,7
Fe	30,67	164,5	Fe	29,07	126,1
Cu	34,97	103,6	Cu	36,75	88,0

Tabela 5.6: Resultado da análise por EDS antes e após polarização em HCl na região 2.

Antes da polarização			Após polarização		
Elemento	Peso (%)	Intensidade	Elemento	Peso (%)	Intensidade
S	17,87	229,7	S	16,12	167,8
Cr	0,39	2,7	Cr	0,47	2,6
Fe	14,67	82,2	Fe	12,60	57,3
Cu	14,60	51	Cu	15,53	44,2
Pb	52,47	230,3	Pb	54,28	192,9
---	---	---	Cl	1,01	6,2

5.2.2 Sistema HNO₃

As micrografias na Figura 5.15 mostram que após a polarização os contornos de grãos ficaram mais evidentes. Estas áreas escuras nos contornos de grãos demonstraram ser uma corrosão intergranular, uma vez que, nestas áreas o material foi mais degradado exibindo maior profundidade. A imagem com resolução de 400 X (Fig. 5.16) mostrou áreas mais claras e que com o auxílio da técnica de EDS foram caracterizadas antes e a pós a polarização (Tabela 5.7).

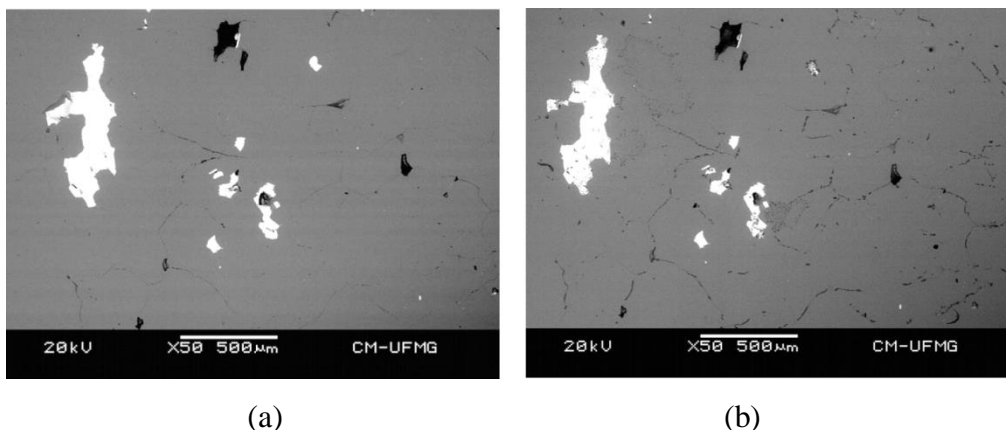
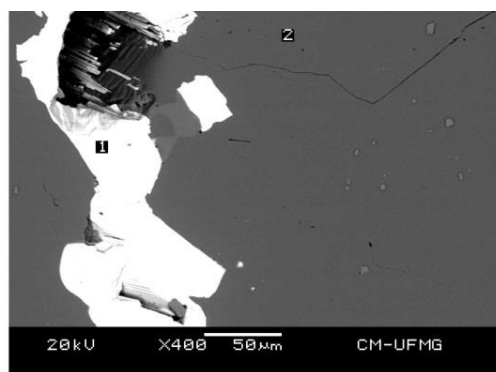


Figura 5.15: Micrografia eletrônica de varredura do eletrodo de calcopirita. (a) após polimento do eletrodo com resolução de 50 X, (b) após polarização potenciodinâmica em solução de HNO₃ 0,1M a 25° com resolução de 50 X.

A Tabela 5.8 apresenta os resultados de EDS para a região 2 (matriz do eletrodo) especificada na Figura 5.16. Os resultados demonstraram uma caracterização qualitativa composta principalmente de S (35,10%), Fe (30,69%) e Cu (33,95%). Após a polarização em ácido nítrico, assim como o que ocorreu em HCl, a porcentagem em peso não variou significativamente: S (35,22%), Fe (28,40%) e Cu (36,15%). A intensidade após a polarização também foi menor do que antes da polarização

A região 1 apresentou como elementos principais além de S (16,39%), Fe (7,19%), Cu (7,54%) e Pb (39,37%), o Bi (28,72%) o que caracteriza a presença de um tipo de sulfetos de chumbo e bismuto. Esta região também foi caracterizada por espectroscopia Raman e será discutido adiante.



(a)

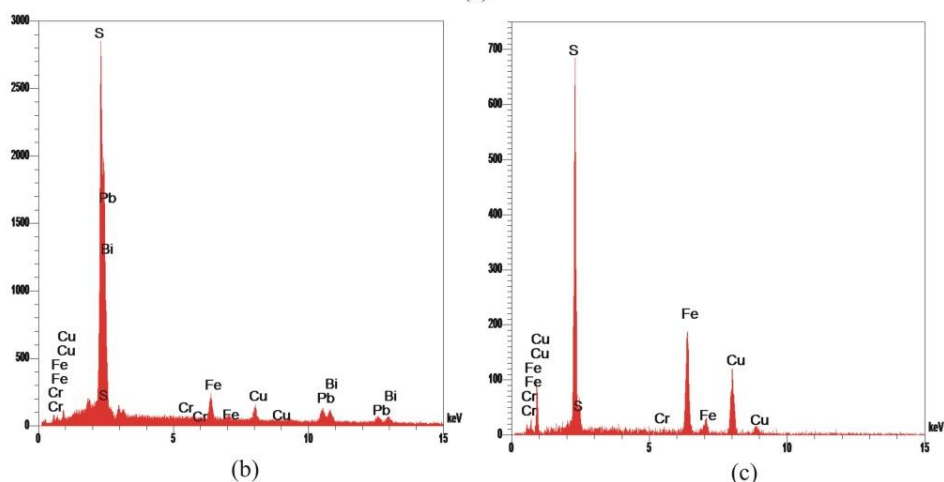


Figura 5.16: Eletrodo polido (a) MEV, (b) EDS região 1, (c) EDS região 2.

Tabela 5.7: Resultado da análise por EDS antes e após a polarização em HNO_3 na região 1.

Antes da polarização			Após polarização		
Elemento	Peso (%)	Intensidade	Elemento	Peso (%)	Intensidade
S	16,39	218,8	S	19,51	177,9
Fe	7,19	40,2	Fe	8,97	34,7
Cu	7,54	27,2	Cu	11,20	27,5
Pb	39,37	178,8	Pb	32,43	100,6
Bi	28,72	134,8	Bi	27,89	89,5
Cr	0,79	5,3	---	---	---

Tabela 5.8: Resultado da análise por EDS antes e após a polarização em HNO_3 na região 2.

Antes da polarização			Após polarização		
Elemento	Peso (%)	Intensidade	Elemento	Peso (%)	Intensidade
S	35,10	392,8	S	35,22	301,9
Cr	0,26	1,8	Cr	0,23	1,3
Fe	30,69	164,1	Fe	28,40	117,2
Cu	33,95	100,5	Cu	36,15	82,4

5.2.3 Sistema H₂SO₄

A Figura 5.17 apresenta uma micrografia eletrônica com resolução de 400 X. Mesmo com uma aproximação maior, não foi observada nenhuma variação no contraste topográfico das imagens antes e após a polarização potenciodinâmica. A corrosão foi pouco evidenciada neste caso em que o ácido sulfúrico foi utilizado como lixiviante. A micrografia mostrou áreas mais claras e que com o auxílio da técnica de EDS foram caracterizadas antes e após a polarização (Tabela 5.10)

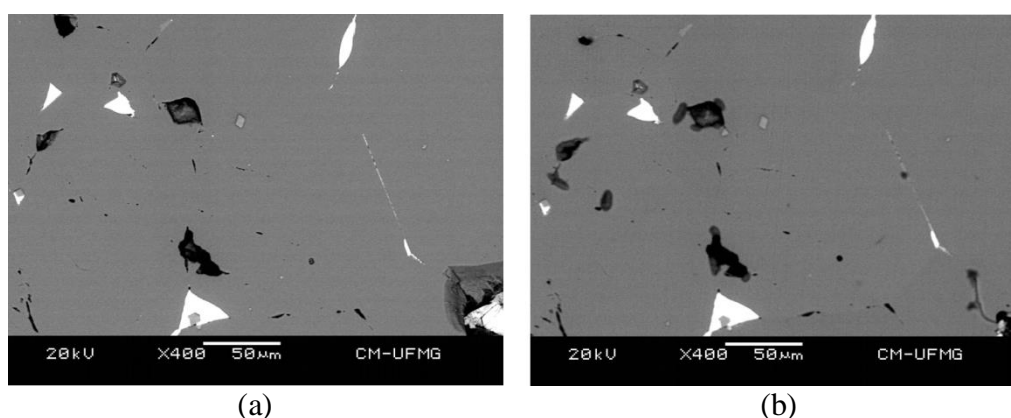
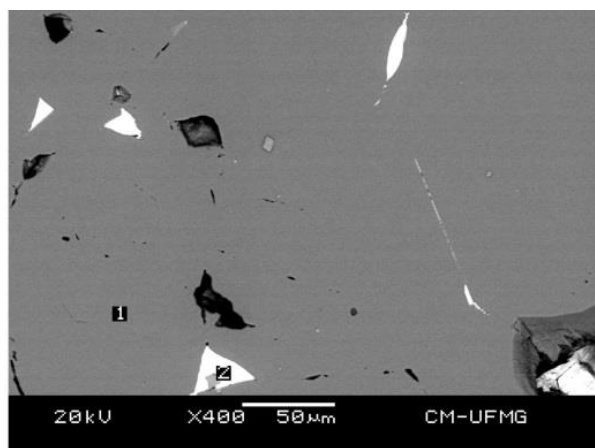


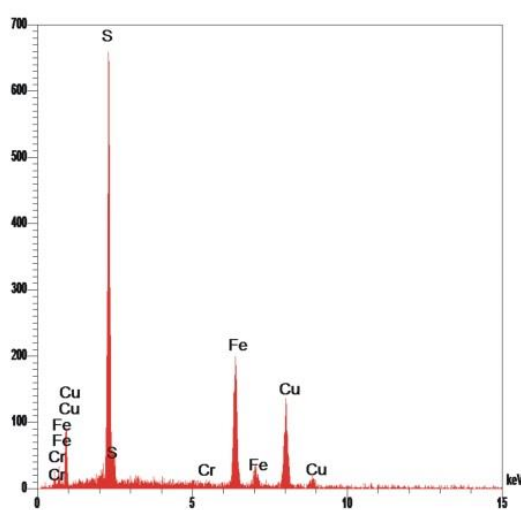
Figura 5.17: Micrografia eletrônica de varredura do eletrodo de calcopirita. (a) após polimento do eletrodo com resolução de 400 X, (b) após polarização potenciodinâmica em solução de H₂SO₄ 0,1M a 25° com resolução de 400 X.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados de EDS para a região 1 (matriz do eletrodo) especificada na Figura 5.18. Os resultados demonstraram uma caracterização qualitativa composta principalmente de S (35,02%), Fe (30,86%) e Cu (33,91%). Após a polarização em ácido sulfúrico, assim como o que ocorreu em HCl e HNO₃, a porcentagem em peso não variou significativamente: S (34,11%), Fe (29,97%) e Cu (35,68%). A intensidade após a polarização quase não sofreu alteração. Isso poderia significar que a área exposta do eletrodo praticamente não dissolveu em H₂SO₄ ou que, como a corrosão foi bastante insignificante (Fig.5.17), a superfície não apresentou um aumento na rugosidade.

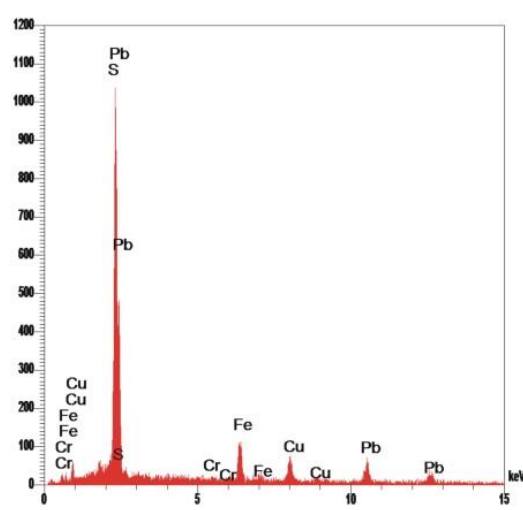
A região 2 apresentou como elementos principais S (13,91%), Fe (11,55%), Cu (12,28%) e Pb (61,97%) como resultado.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.18: Eletrodo polido (a) MEV, (b) EDS região 1, (c) EDS região 2.

Tabela 5.9: Resultado da análise por EDS antes e após a polarização em H_2SO_4 na região 1.

Antes da polarização			Após polarização		
Elemento	Peso (%)	Intensidade	Elemento	Peso (%)	Intensidade
S	35,02	379,2	S	34,11	353,6
Cr	0,21	1,4	Cr	0,24	1,6
Fe	30,86	159,8	Fe	29,97	150
Cu	33,91	97,1	Cu	35,68	98,6

Tabela 5.10 : Resultado da análise por EDS antes e após a polarização em H₂SO₄ na região 2.

Antes da polarização			Após polarização		
Elemento	Peso (%)	Intensidade	Elemento	Peso (%)	Intensidade
S	13,91	184,3	S	15,19	190,1
Cr	0,29	2,0	Cr	0,26	1,7
Fe	11,55	66,4	Fe	12,19	66,1
Cu	12,28	44,8	Cu	12,54	43,0
Pb	61,97	280,4	Pb	59,82	255,6

5.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada com o objetivo de caracterizar a matriz (calcopirita) e impurezas na superfície da calcopirita e principalmente na elucidação de possíveis produtos formados na oxidação do eletrodo após a polarização em ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico.

A Figura 5.19 é uma micrografia óptica da superfície polida de um eletrodo de calcopirita. A Figura 5.20 apresenta o espectro referente à área 1 (a) especificada na Figura 5.19. Neste espectro há apenas uma banda intensa em 296 cm⁻¹, que corresponde à banda característica da calcopirita (MERNAGH e TRUDU, 1993). O espectro exhibe ainda bandas adicionais de baixa intensidade em 78, 90, 105, 270, 320, 359 e 377 cm⁻¹. É importante ressaltar que pequenas diferenças existentes entre a intensidade e posição dessas bandas com as de espectros discutidos na literatura (MERNAGH e TRUDU, 1993, PARKER *et al.*, 2008, WHITE, 2009, MAJUSTE *et al.*, 2012-b), podem estar associadas às diferentes condições experimentais, diferenças na formação geológica das amostras, variações na relação estequiométrica de ferro, cobre e enxofre estrutural e no teor de elementos traços na sua estrutura cristalina. Em WHITE, (2009) é feita uma atribuição dos modos vibracionais de acordo com a posição das bandas e foi sugerido que bandas em 291, 320 e 352 cm⁻¹ correspondem ao modo vibracional da ligação Fe-S, e a banda 265 cm⁻¹ à ligação Cu-S.

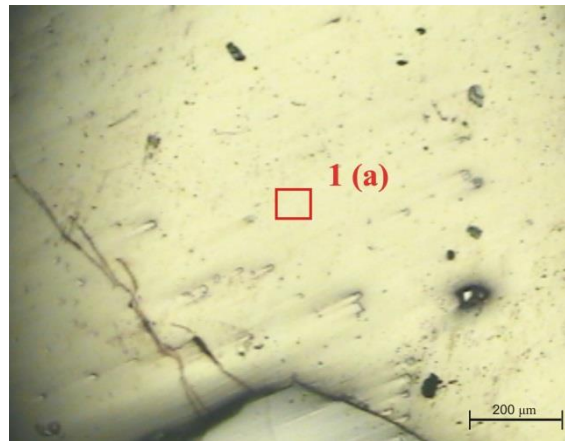


Figura 5.19: Micrografia óptica do eletrodo de calcopirita após o polimento - área 1 (a).

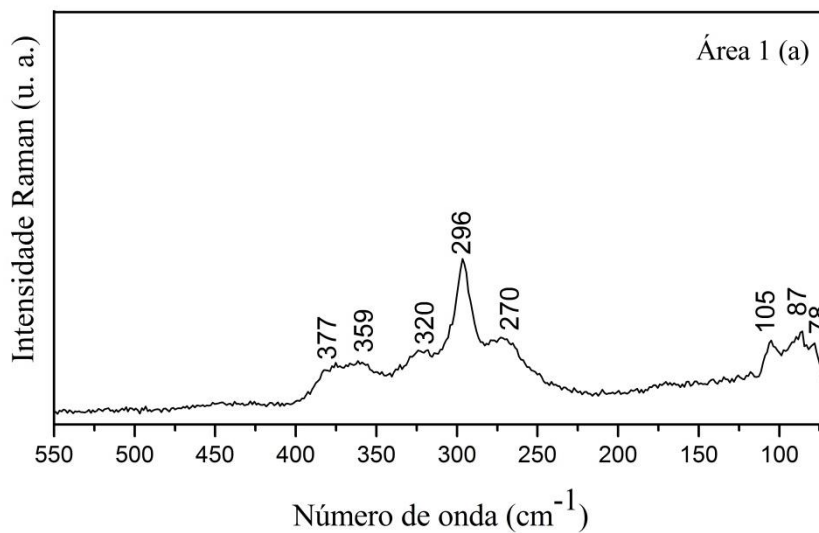


Figura 5.20: Espectro Raman da área 1 (a).

Na Figura 5.21 três áreas dentro do mesmo grão foram analisadas. Duas delas apresentaram o mesmo espectro, classificado como área 1 (c) na Figura 5.22. A área 1 (b) apresentou um espectro diferente. Este grão de coloração diferente é o mesmo investigado por EDS na Figura 5.16, então nomeado região 1, que apresentou como elementos principais S (16,39%), Pb (39,37%) e Bi (28,72%). O espectro Raman obtido para a área 1 (c) não é bem definido e mostra uma banda larga entre 80 e 320 cm^{-1} e ausência de bandas adicionais. O comportamento deste espectro assemelha-se aos espectros de sulfetos de chumbo e bismuto, como dos minerais galenobismutita (PbBi_2S_4) e aschamalmite ($\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$) como relatado por MAJUSTE *et al.*, (2009). Portanto, a impureza representada pela área 1 (c) não pôde ser identificada com exatidão. Amostras padrão poderiam ajudar na identificação dessa impureza.

Através dos trabalhos que utilizaram Raman na caracterização de minérios encontrados na literatura, não foi possível identificar a qual minério corresponde a área 1 (b). Talvez seja uma fase cristalina de um sulfeto de chumbo e bismuto com estequiometria diferente das citadas.

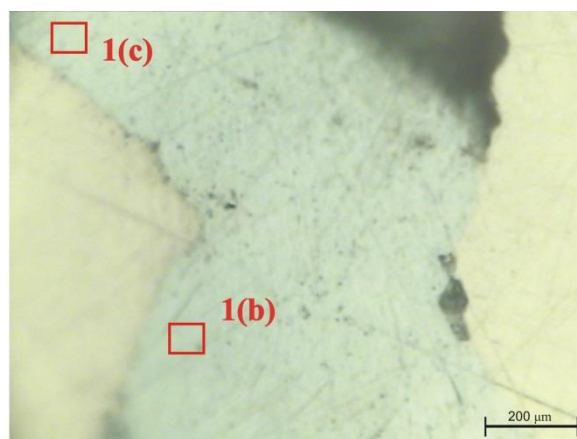


Figura 5.21: Micrografia óptica do eletrodo de calcopirita após o polimento - área 1 (b) e 1 (c).

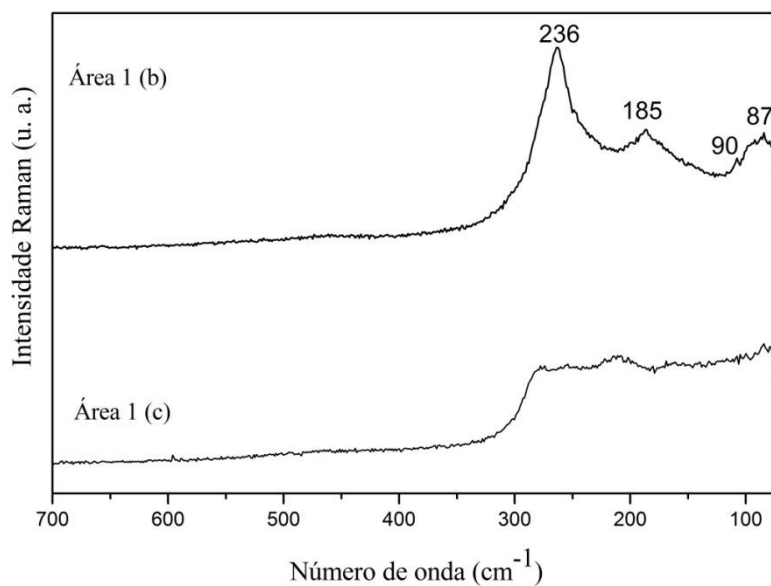


Figura 5.22: Espectro Raman das áreas 1 (b) e 1 (c).

A presença de impurezas na superfície da amostra de CuFeS_2 pode afetar a reatividade da calcopirita devido a possibilidade de interação galvânica, mas este fator não foi avaliado no presente trabalho. Para a construção dos eletrodos foi utilizada a microscopia óptica para a seleção de minerais com o mínimo de impurezas possível, evitando os efeitos galvânicos.

5.3.1 Sistema HCl

A análise da micrografia (Fig. 5.23) aponta regiões com colorações diferentes, e para estas regiões foram obtidos os espectros Raman (Fig. 5.24). A banda forte da calcopirita em torno de 294 cm^{-1} continua evidente após a polarização anódica, entretanto aparece com intensidades diferentes nas áreas marcadas. Na área 2, de coloração amarelada, a intensidade desta banda é maior do que para as demais áreas, indicando que nesta região a calcopirita foi menos corroída, já que, CuFeS_2 espalhou mais do que qualquer produto diferente formado. As áreas 3 e 4 apresentaram um decréscimo da intensidade do sinal típico de calcopirita e um aumento em 471 cm^{-1} , o que pode indicar o crescimento de um filme. Esta banda não havia aparecido na superfície do eletrodo polido (sem a presença de produtos de corrosão). Embora a posição desta banda seja semelhante à do enxofre (472 cm^{-1}), a ausência da banda em 219 cm^{-1} sugere que a banda em 471 cm^{-1} não é devido à vestígios de enxofre. As bandas em 471 e 265 cm^{-1} foram atribuídas ao modo vibracional da ligação Cu-S (WHITE, 2009). O espectro da covelita (CuS) apresenta bandas em números de onda 471 e 263 cm^{-1} (MERNAGH e TRUDU, 1993), a primeira é muito forte e a segunda é fraca, e pode ser um dos produtos de corrosão formados de acordo com uma análise termodinâmica (Fig. 3.5).

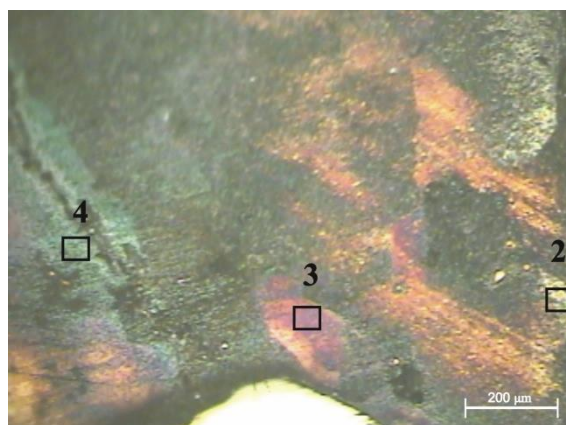


Figura 5.23: Micrografia óptica do eletrodo de calcopirita após polarização em solução de HCl 0,1 M.

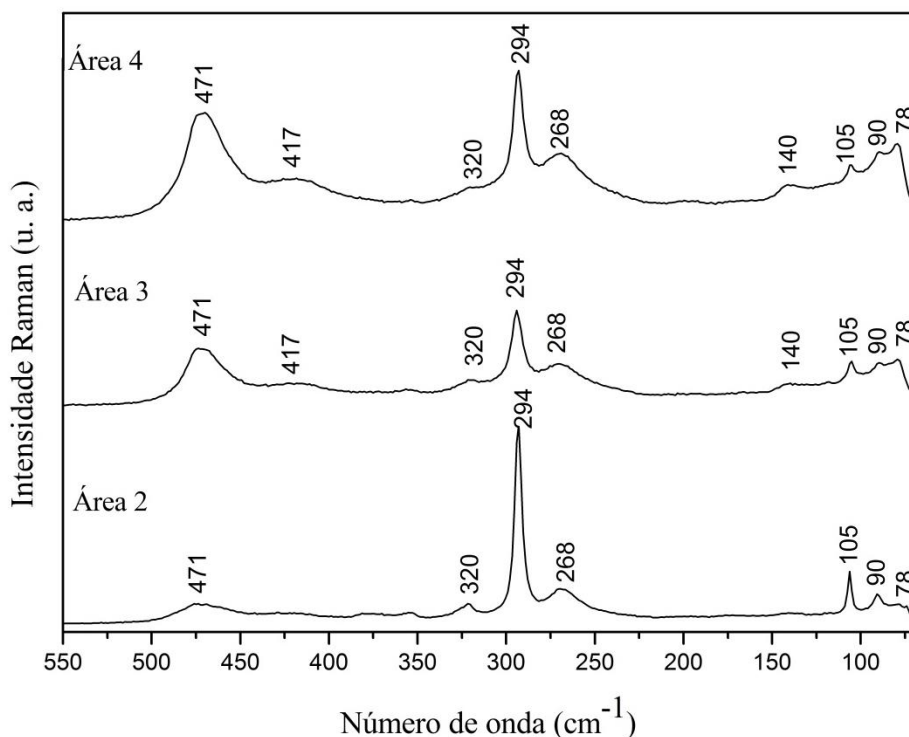


Figura 5.24: Espectro Raman das áreas 2, 3 e 4 após polarização em solução de HCl 0,1 M.

5.3.2 Sistema HNO₃

Os espectros Raman do eletrodo de calcopirita realizados após a polarização em meio de ácido nítrico (Fig. 5.26) foram obtidos para as áreas com colorações diferentes (verde, vermelho e roxo) marcadas na Figura 5.25 e demonstraram para as três áreas uma diminuição brusca na intensidade da banda diagnóstico da calcopirita em 294 cm⁻¹, e um aumento de intensidade das bandas em 471-475 cm⁻¹. Esse comportamento indica a formação de um produto de corrosão, possivelmente covelita, que espalha mais do que CuFeS₂, o que explicaria esta redução da intensidade de sinal da calcopirita.

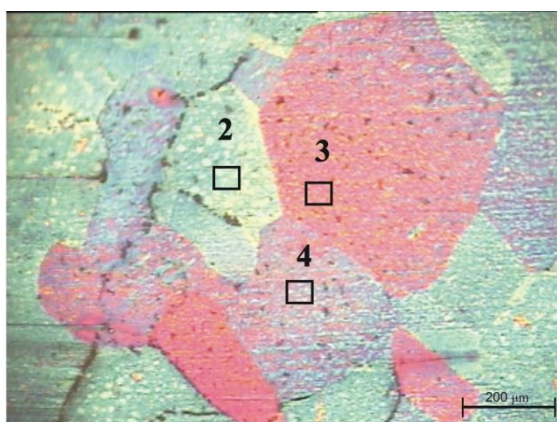


Figura 5.25: Micrografia óptica do eletrodo de calcopirita após polarização em solução de HNO₃ 0,1 M.

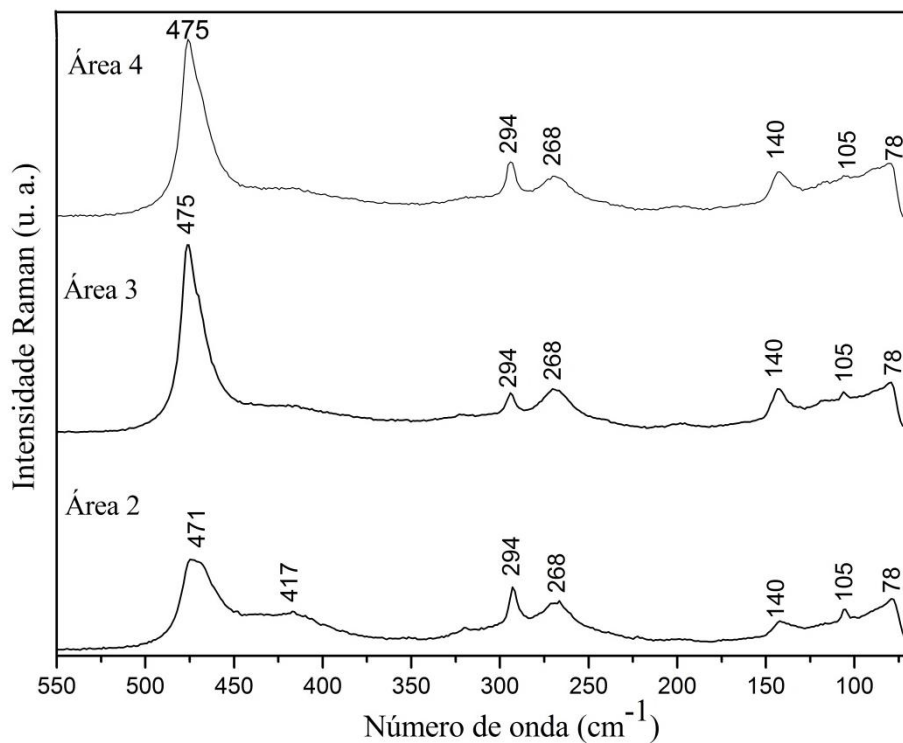


Figura 5.26: Espectro Raman das áreas 2, 3 e 4 após polarização em solução de HNO_3 0,1 M.

5.3.3 Sistema H_2SO_4

A micrografia óptica do eletrodo de sulfeto de cobre e ferro (CuFeS_2) após a polarização anódica apresentou colorações diferentes (Fig. 5.27), e os espectros Raman foram feitos a fim de caracterizar estas áreas distintas. Três áreas foram indicadas, a área 2 de coloração verde, a área 3 de coloração marrom e a área 4 de coloração amarela.

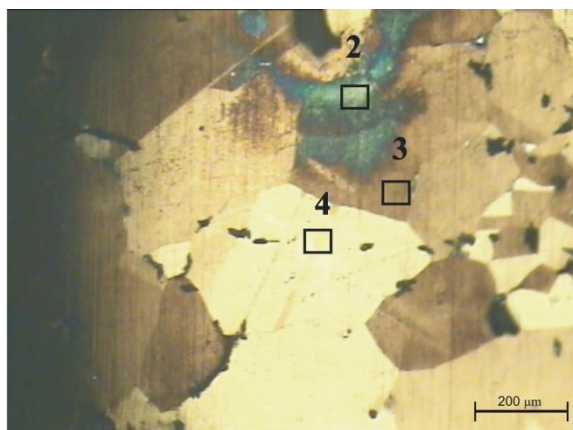


Figura 5.27: Micrografia óptica do eletrodo de calcopirita após polarização em solução de H_2SO_4 0,1 M.

Os espectros (Fig. 5.28) para as áreas 3 e 4 foram os mesmos, e não indicaram nenhuma alteração na superfície e as bandas características da calcopirita continuaram incontestáveis. A área 2 apresentou um espectro bastante diferente. Bandas na região de 472, 219 e 153 cm^{-1} apareceram. Estas bandas são típicas de enxofre (Fig.3.29). O enxofre elementar (S_8) com estrutura cristalina ortorrômbica apresenta bandas muito fortes em 219 e 472 cm^{-1} . (PARKER *et al.*, 2008 e WHITE, 2009) Uma banda menos intensa pode ser vista em 153 cm^{-1} e bandas adicionais muito fracas em 437, 246 e 187 cm^{-1} . As bandas nas regiões compreendidas entre 100 e 300 cm^{-1} são atribuídas à deformação S-S-S e entre 400 e 500 cm^{-1} ao estiramento S-S (PARKER *et al.*, 2008, WHITE, 2009).

Diferente dos tratamentos em HCl e HNO_3 , a dissolução da calcopirita em H_2SO_4 ocorreu com formação de enxofre e não apresentou a banda intensa em 471 cm^{-1} que juntamente com a banda 268 indica a formação de covelita.

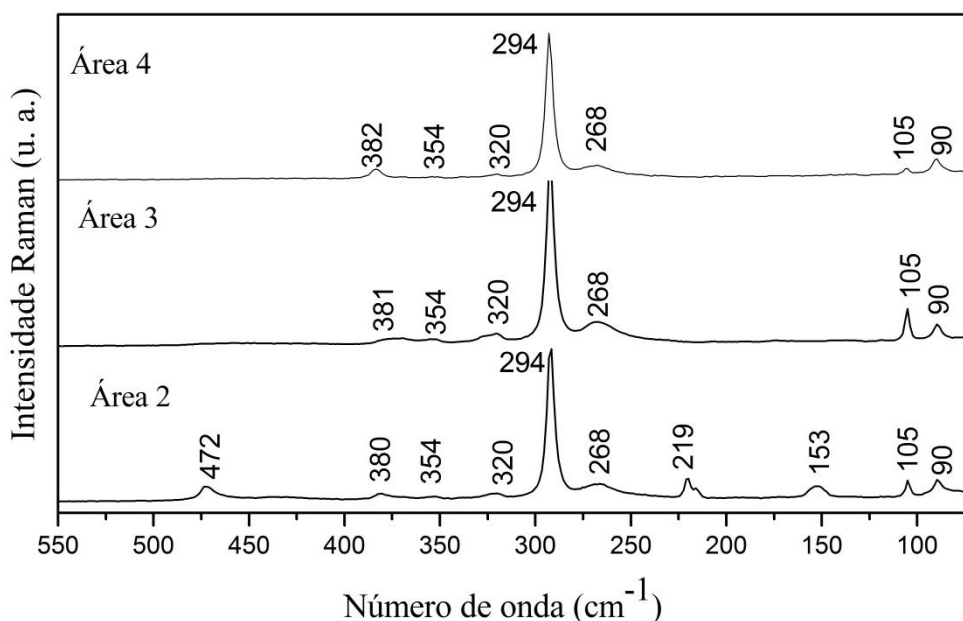


Figura 5.28: Espectro Raman das áreas 2, 3 e 4 após polarização em solução de H_2SO_4 0,1 M.

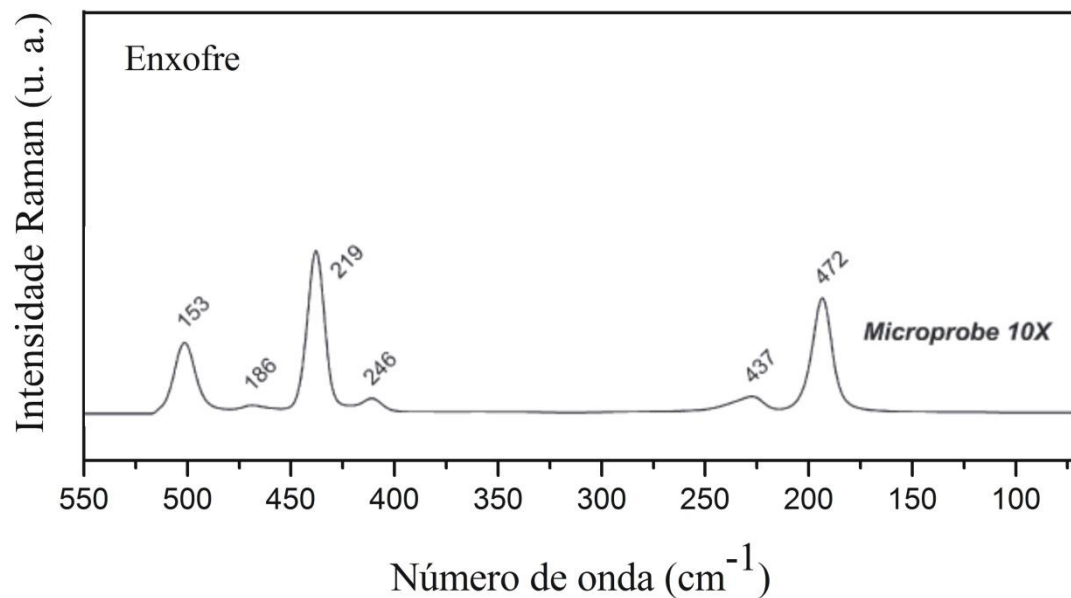


Figura 5.29: Espectro Raman de enxofre elementar.

(Imagem adaptada de WHITE, 2009).

A espectroscopia Raman não foi utilizada com o objetivo de identificar em qual meio ácido a calcopirita dissolveu melhor, mas de caracterizar a superfície e os filmes formados após a oxidação.

Capítulo 6: Conclusão

A investigação do comportamento anódico da calcopirita em três meios ácidos distintos (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) em conjunto com análise por absorção atômica, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e espectroscopia Raman foi conduzida a fim de compreender melhor o processo de dissolução da calcopirita em meio ácido e sob condições atmosféricas.

Este trabalho mostrou através da polarização potenciodinâmica que o H₂SO₄ possui maior corrente crítica, portanto, permanece maior tempo na região ativa, o que em combinação com o cálculo da carga (0,393 para H₂SO₄; 0,290 para HNO₃ e 0,098 para HCl em Coulomb) poderia expressar uma ideia de que o ácido sulfúrico seria o melhor lixiviante. Entretanto o cálculo da eficiência do processo, feito com auxílio de dados experimentais de absorção atômica mostraram que o ácido clorídrico apresenta eficiência quase cinco vezes superior à dos demais ácidos, em vista disso é o melhor lixiviante. Os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica corroboram esta análise, já que, o ácido sulfúrico exibiu maior impedância (175190 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), portanto, maior resistência. As técnicas eletroquímicas utilizadas indicaram a formação de um filme na superfície do eletrodo de calcopirita. Os espectros de impedância e suas representações na forma de circuitos elétrico equivalentes sugeriram que o processo de dissolução da calcopirita é controlado pela difusão na camada do filme.

Os dados de corrente na região passiva e R₂ determinados por polarização e EIE respectivamente mostraram que o filme formado no H₂SO₄ é mais condutor, ou seja, mais corrente passa pela camada passiva. Esta característica pode estar relacionada a uma espessura menor da camada passiva, e os resultados de MEV e EDS demonstraram que a área exposta do eletrodo praticamente não corroeu. Isto confirma os cálculos de carga realizados e sugere que a baixa eficiência do H₂SO₄ está relacionada à reações paralelas, em que a oxidação é mais favorável do que a da calcopirita.

O estudo de caracterização dos eletrodos por MEV/EDS e Raman revelou que o eletrodo de calcopirita apresenta cavidades, falhas e fraturas e impurezas na sua superfície. O uso da espectroscopia Raman (micro) permitiu a identificação parcial de impurezas e produtos formados após a oxidação presentes na superfície do eletrodo de calcopirita. A identificação de sulfeto de chumbo e bismuto e de sulfeto de ferro, cobre e chumbo como impurezas foi realizada. A presença dessas impurezas na superfície dos eletrodos certamente reduz a área de dissolução da calcopirita e afeta a densidade de

corrente elétrica. A espectroscopia Raman contribuiu na identificação de dois produtos de corrosão formados, o enxofre e a covelita. É importante ressaltar que os espectros Raman evidenciam a possibilidade de identificação de impurezas e fases na superfície do eletrodo, pois exibem perfil específico para cada fase mineral contribuindo para a interpretação dos resultados obtidos nos experimentos eletroquímicos.

Capítulo 7: Referências Bibliográficas

ABRAITIS, P.K., PATTRICK, R.A.D., KELSALL, G.H., VAUGHAN, D.J., “Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems”, *Mineral. Mag.* V. 68-2, pp. 343-351, 2004.

ACRES, R.G., HARMER, S.L., BEATTIE, D.A., “Synchrotron XPS studies of solution exposed chalcopyrite, bornite, and heterogeneous chalcopyrite with bornite”, *International Journal of Mineral Processing*, v.94, pp. 43-51, 2010.

AMMOU-CHOKROUM, M., SEN, P.K., FOUQUES, F., *Electrooxidation of chalcopyrite in acid chloride medium: kinetics, stoichiometry and reaction mechanism*. In: Laskowski, J. (ed.), Thirteenth International Mineral Processing Congress. Elsevier Scientific Publishing Company, Warsaw, Poland, pp. 759-809, 1979.

ANDERSON, C., FAYRAM, T., TWIDWELL, L., “An update on the NSC pressure oxidation of combined copper and molybdenum concentrates”, *6th Internstional Seminar on Copper Hydrometallurgy*, pp. 1-14, 2011.

ANDRADE T.R., FRANÇA, F.P., “Lixiviação bacteriana de minério de cobre de baixo teor em escala de bancada”, *Série Tecnológica Mineral n° 33*, Seção metalurgia extrativa n° 13, Rio de Janeiro, Brasil, CETEM/DNPM/CPRM, 1984.

ARCE, E.M., GONZÁLEZ, I. “A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution”, *J. Miner. Process*, v. 67, pp. 17 - 28, 2002.

BAGOTSKY, V.S., *Fundamentals of electrochemistry*, In: John Wiley e Sons, (eds) 2.ed., USA, 2006.

BERRY, V.K., MURR, L.E., HISKEY, J.B., “Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite during bacterial leaching of low-grade waste”, *Hydrometallurgy*, v. 3, pp. 309-326, 1978.

BEVILAQUA, D., DIÉZ-PEREZ, I., FUGIVARA, C.S., SANZ, F., BENEDETTI, A.V., GARCIA JR., O.,” Oxidative dissolution of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* analyzed by electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy”, *Bioelectrochemistry*, v. 64, pp. 79- 84, 2004.

BIEGLER, T., SWIFT, D.A., “Anodic electrochemistry of chalcopyrite”, *J. Applied Electrochemistry*, v.9, pp. 545-554, 1979.

BIEGLER, T., HORNE, M.D., “The Electrochemistry of Surface Oxidation of Chalcopyrite”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 13, pp. 1363-1369, 1985.

BRAVO, P., “El panorama de la metalurgia”, *Revista Minería Chilena*, nº 303, Set. 2006.

Disponível em: < <http://www.mch.cl>>

Acesso em 25 de Maio de 2012, 11:17:00

BRETT, A.M.O, BRETT, C.M.A, *Electroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*, 1ed., New York, Oxford University Press, 1996.

BRUNO, I. J., COLE, J. C., EDGINGTON, P. R., KESSLER, M. K., MACRAE, C. F., MCCABE, P., PEARSON, J., TAYLOR, R., “New software for searching the Cambridge Structural Database and visualising crystal structures”, *Acta Cryst.*, v.B58, pp. 389-397, 2002.

CARNEIRO, M.F.C., LEÃO, V.A., “The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate”, *Hydrometallurgy*, v. 87, pp. 73-82, 2007.

CARVALHO, L.A., ANDRADE, A.R., “Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis”, *Química Nova*, v. 29, pp. 796-804, 2006.

CIMINELLI, V.S.T., “Hidrometalurgia”. In: Fernandes F.R.C., Matos, G.M.M., Castilhos, Z.C., Luz, A.B. (eds.), *Tendências tecnológicas Brasil 2015 Geociências e Tecnologia Mineral*, 1 ed., capítulo 4, Rio de Janeiro, Brasil, CETEM/MCT, 2007.

CÓRDOBA, E.M., MUÑOZ, J.A., BLÁZQUEZ, M.L, GONZÁLEZ, F., BALLESTER, A., “Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects”, *Hydrometallurgy*, v. 93, pp. 81-87, 2008.

DAKUBO, F., BAYGENTS, J.C., FARRELL, J., “Peroxodisulfate assisted leaching of chalcopyrite”, *Hydrometallurgy*, v. 121-124, pp. 68-73, 2012.

DAVENPORT, W.G., KING, M., SCHLESINGER, M., BISWAS, A.K., *Extractive Metallurgy of Copper*, 4 ed., U.K., Pergamon, 2002.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, Balanço Mineral Brasileiro 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>
Acesso em 21 de Maio de 2012, 09:39:00

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, Economia Mineral do Brasil 2009. Disponível em: <<https://sistemas.dnpm.gov.br>>
Acesso em 22 de Maio de 2012, 11:17:00

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral 2012.
Disponível em: <<https://sistemas.dnpm.gov.br>>
Acesso em 14 de Janeiro de 2013, 10:30:40

DREISINGER, D., “Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper”, *Hydrometallurgy*, v. 83, pp. 10-20, 2006.

DUTRIZAC, J.E., “The Dissolution of Chalcopyrite in Ferric Sulfate and Ferric Chloride Media”, *Metallurgical Transactions B*, v.12B, pp. 371-378, 1981.

DUTRIZAC, J.E., “Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of Chalcopyrite”, *Can. Metall. Q.* 28 v. 4, 337-344, 1989.

DUTRIZAC, J.E., “The leaching of sulphide minerals in chloride media”, *Hydrometallurgy*, v. 29, pp.1-45, 1992.

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

GHAHREMANINEZHAD, A., ASSELIN, E., DIXON, D.G., “Electrochemical evaluation of the surface of chalcopyrite during dissolution in sulfuric acid solution”, *Electrochimica Acta*, v. 55, pp. 5041-5056, 2010.

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

HABASHI, F., “Copper Metallurgy: Past, Present, and Future”, *Hydrocopper*, Antofagasta, Chile, 2009.

HIRATO, T., MAJIMA, H., AWAKURA, Y., “The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate”, *Metall. Trans. B* 18, pp. 489-496, 1987.

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*, v. 74, pp. 103-116, 2004.

HIROYOSHI, N., KITAGAWA, H., TSUNEKAWA, M., “Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions”, *Hydrometallurgy*, v. 91, pp. 144-149, 2008.

HISKEY, J.B., “Chalcopyrite semiconductor electrochemistry and dissolution”, In: Reddy, R.G., Weizenbach, R.N. (eds.), *The Minerals, Metals and Materials Society*, pp. 949-969, 1993.

JONES, D.L., PETERS, E., *The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate and ferric chloride*. In: Yannopoulos, J.C., Agarwal, J.C. (eds.), International Symposium on Copper Extraction and Refining. The Metallurgical Society of AIME, New York, United States of America, v. 2, pp. 633-653, 1976.

JUAN, Y., HONG-YING, Y., YOU-JING, F., “Effect of potential on characteristics of surface film on natural chalcopyrite”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 21, pp. 1880-1886, 2011.

KLAUBER, C., PARKER, A., VAN BRONSWIJK, W., WATLING, H.R., “Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy”, *Int. J. Miner. Process*, v. 62, pp. 65-94, 2001.

LASIA, A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Modern Aspects of Electrochemistry. In: Conway, B. E., Bockris, J., White, R.E. (eds), New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.

LÁZARO, I., NICOL, M.J., “A rotating ring–disk study of the initial stages of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 36, pp. 425-431, 2006.

LÁZARO, I., *Electrochemistry of the leaching of chalcopyrite*, Tese de D.Sc., Murdoch University, Australia, 2003.

LEE, J.D., *Química Inorgânica não tão concisa*, 1 ed., U. K., Edgard Blucher, 2003.

LIDE, D.R. (ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89ed, Edition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2009.

LINGE, H.G., “A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration”. *Hydrometallurgy*, v. 2, pp. 51-64, 1976.

LIU, Q., LI, H., “A comparison of the electrochemical behaviors of pyrite and chalcopyrite in a NaCl solution at room temperature and under differential stress”, *Minerals Engineering*, v. 23, pp.691-697, 2010.

LIU, Q., LI, H., “Electrochemical behaviour of chalcopyrite (CuFeS₂) in FeCl₃ solution at room temperature under differential stress”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 98, pp. 82-88, 2011.

MACRAE, C. F., EDGINGTON, P. R., MCCABE, P., PIDCOCK, E., SHIELDS, G. P., TAYLOR, R., TOWLER, M., VAN DE STREEK, J., “Mercury: visualization and analysis of crystal structures”, *J. Appl. Cryst.*, v.39, pp. 453-457, 2006.

MACRAE, C.F, BRUNO, I.J., CHISHOLM, J.A., EDGINGTON, P.R., MCCABE, P., PIDCOCK, E., RODRIGUEZ-MONGE, L., TAYLOR, R., VAN DE STREEK, J., WOOD, P.A, “Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures”, *J. Appl. Cryst.*, v.41, pp.466-470, 2008.

MAJIMA, H., AWAKURA, Y., HIRATO, T., TANAKA, T., “The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions”, *Can. Metall. Q.* 24, pp. 283-291, 1985.

MAJUSTE, D., DANTAS, M.S.S., CIMINELLI, V.S.T., “Identificação de impurezas em eletrodos de calcopirita por técnicas espectroscópicas”, *XXIII ENTMME – Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia*, 2009.

MAJUSTE, D., 2011, “*Oxidação de calcopirita: Investigação do mecanismo eletroquímico via difração de raios-X ex situ e in situ usando radiação síncrotron e quantificação do efeito galvânico da associação com pirita*”, Tese de D.Sc., DEMET/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

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*, v.113–114, pp. 167-176, 2012 - a.

MAJUSTE, D., CIMINELLI, V.S.T., OSSEO-ASARE, K., DANTAS, M.S.S., MAGALHÃES-PANIAGO, R., “Electrochemical dissolution of chalcopyrite: Detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process”, *Hydrometallurgy*, v.111–112, pp. 114-123, 2012 - b.

MAJUSTE, D., CIMINELLI, V.S.T., ENG, P.J., OSSEO-ASARE, K., “Applications of in situ synchrotron XRD in hydrometallurgy: Literature review and investigation of chalcopyrite dissolution”, *Hydrometallurgy*, v.131–132, pp. 54-66, 2013.

MANNHEIMER, W.A., *Microscopia dos Materiais uma introdução*, Rio de Janeiro, e-papers, 2002.

MANSUR, S.M., “Técnicas de Caracterização de Materiais”, *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*, 1 ed., capítulo 7, Guanabara Koogan, 2012.

MERNAGH, T.P., TRUDU, A.G., “A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals”, *Chemical Geology*, v. 103, pp. 113-127, 1993.

MCDONALD, R.G., MUIR, D.M., “Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products”, *Hydrometallurgy*, v.86, pp. 191-205, 2007(a).

MCDONALD, R.G., MUIR, D.M., “Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part II. Comparison of medium temperature kinetics and products and effect of chloride ion”, *Hydrometallurgy*, v.86, pp. 206-220, 2007(b).

MCDONALD, J.R., BARSOUKOV, E., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2^a ed., USA, Wiley, 2005.

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 (CuFeS₂) reacted in acidic solutions”, *Applied Surface Science*, v. 225, pp. 395-409, 2004.

MINDAT, The mineral and locality database.

Disponível em: < <http://www.mindat.org> >

Acesso em 14 de Fevereiro de 2013, 13:43:00

MUNÓZ, P.B., MILLER, J.D., WADSWORTH, M.E., “Reaction Mechanism for the Acid Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite”, *Metallurgical Transactions B*, v.10B, pp. 149-158, 1979.

NAVA, D., GONZÁLEZ, I., “Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid”, *Electrochimica Acta*, v. 51, pp. 5295-5303, 2006.

OLIVEIRA, C., LIMA, G.F., ABREU, H.A., DUARTE, H.A., “Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces - A DFT Study”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 116, pp. 6357-6366, 2012.

OLIVEIRA, L.F.C., “Espectroscopia Molecular”, *Química Nova na Escola*, nº4, 2001.

ORAZEM, M.E., TRIBOLLET, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, In: John Wiley e Sons, (eds), USA, 2008.

OSSEO-ASARE, K., “Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution processes”, *Hydrometallurgy*, v. 29, pp. 61-90, 1992.

PARKER, G.K., WOODS, R., HOPE, G.A., “Raman investigation of chalcopyrite oxidation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 318, 160-168, 2008.

PETERS, E., The electrochemistry of sulphide minerals, In: Trends in Electrochemistry, Bockris, J.O.M, Rand, D.A.J., Welch, B.J., (eds), Plenum Press, Inc., Australia, pp. 267-290, 1976.

PRADHAN, N., NATHSARMA, K.C., SRINIVASA RAO K., SUKLA, L.B., MISHRA, B.K., “Heap bioleaching of chalcopyrite: A review”, *Minerals Engineering*, v. 21, pp. 355-365, 2008.

PRASAD, S., PANDEY, B.D., “Alternative processes for treatment of chalcopyrite – a review”, *Minerals Engineering*, v. 11, n. 8, pp. 763-781, 1998.

RODRÍGUEZ, Y., BALLESTER A., BLÁZQUEZ M.L. GONZÁLEZ, F., MUÑOZ, J.A., “New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature”, *Hydrometallurgy*, v. 71, pp. 47-56, 2003.

ROMERO, R., MAZUELOS, A., PALENCIA I., CARRANZA, F., “Copper recovery from chalcopyrite concentrates by the BRISA process”, *Hydrometallurgy*, v. 70, pp. 205-215, 2003.

SALA, O., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, editora Unesp, São Paulo, 1996.

SALA, O., “I₂ Uma molécula Didática”, *Química Nova*, v.. 1, n° 4, pp. 914-920.

TALBOT, D., TALBOT, J., *Corrosion science and technology*, editor CRC press, USA, 1998.

TORMA A.E., “Electrochemistry of a semiconductor chalcopyrite concentrate leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*”, In: Cooper, W.C., Kemp, D.J., Lagos, G.E. *et al.*(eds.), *Hydrometallurgy and electrometallurgy of copper*, New York, USA, Pergamon Press, 1991.

VAUGHAN, D.J., BECKER U., WRIGHT, K., “Sulphide mineral surfaces: theory and experiment”, *Int. J. Mineal. Processing*, v. 51, pp.1-14, 1997.

VELÁSQUEZ, P., GÓMEZ H., LEINEN, D., RAMOS-BARRADO, J.R., “Electrochemical impedance spectroscopy analysis of chalcopyrite CuFeS₂ electrodes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.140, pp. 177-182, 1998.

VENKATACHALAM, S., Treatment of chalcopyrite concentrates by hydrometallurgical techniques, *Minerals Engineering*, v. 4, n. 7-11, pp. 1115-1126, 1991.

VILCÁEZ, J., INOUE C. “Mathematical modeling of thermophilic bioleaching of chalcopyrite”, *Minerals Engineering*, v. 22, pp. 951-960, 2009.

VIRAMONTES-GAMBOA, G., VASQUEZ, B.F.R., DIXON, D.G., “The active-passive behavior of chalcopyrite: comparative study between electrochemical and leaching responses”, *J. Electrochem. Soc.* v. 154 (6), C299-C311, 2007.

WARREN, G.W., WADSWORTH, M.E., EL-RAGHY, S.M., “Passive and Transpassive Anodic Behavior of Chalcopyrite in Acid Solutions”, *Metallurgical Transactions B*, v. 13 B, pp. 571-579, 1982.

WANG S., “Copper Leaching from Chalcopyrite Concentrates”, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, pp.48-51, 2005.

WATLING, H.R. “The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review”, *Hydrometallurgy*, v.84, pp. 81-108, 2006.

Web Mineral, Mineralogy Database, chalcopyrite mineral data, 2012.

Disponível em: < <http://webmineral.com>>

Acesso em 21 de Junho de 2012, 17:06:00

WHITE, S.N., “Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals”, *Chemical Geology*, v. 259, pp. 240-252, 2009.

WOLYNEC, S., *Técnicas eletroquímicas em corrosão*, Editora USP, São Paulo, 2002.

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