

DETECÇÃO DE BORNITA, SULFETO DEFICIENTE EM FERRO, COMO PRODUTO DA DISSOLUÇÃO DE CALCOPIRITA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO USANDO RADIAÇÃO SÍNCROTRON

D. Majuste^{1,2}, V.S.T. Ciminelli^{1,2}, M.S.S. Dantas², R. Magalhães-Paniago³, K. Osseo-Asare^{2,4}

¹ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais. Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Escola de Engenharia, Bloco II, sala 2230, Belo Horizonte, MG – 31270-901. E-mails: dmajuste@ufmg.br; ciminelli@demet.ufmg.br;

² INCT – Acqua: Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade. Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Escola de Engenharia, Bloco II, sala 3422, Belo Horizonte, MG – 31270-901. E-mail: sica@fisica.ufmg.br;

³ Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais. Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Instituto de Ciências Exatas, Belo Horizonte, MG – 31270-901. E-mail: rogerio@fisica.ufmg.br;

⁴ Department of Materials Science and Engineering, Department of Energy and Mineral Engineering, Penn State University, USA. 208 Steidle Building, University Park, PA – 16802. E-mail: ako1@psu.edu.

RESUMO

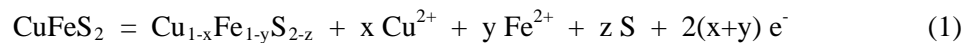
Diversos estudos sugerem que sulfetos deficientes em metais ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$), sobretudo em ferro, são produtos intermediários da dissolução de calcopirita (CuFeS_2) em meio ácido, sob condições atmosféricas. Este artigo discute a formação de bornita (Cu_5FeS_4), sulfeto deficiente em ferro, em eletrodos de calcopirita oxidados, e os efeitos correspondentes na taxa de oxidação do mineral. Técnicas eletroquímicas, tais como polarização anódica e cronoamperometria, e caracterização por espectroscopia Raman (ER) e difração de raios-X em baixo ângulo (DRX-BA) com radiação sín-crotron, foram adotadas. Após investigar o comportamento eletroquímico de calcopirita, potenciais constantes foram aplicados aos eletrodos. A superfície de eletrodos oxidados em solução 0,1 mol/L H_2SO_4 à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) foi analisada por ER e DRX-BA, técnica que minimiza as interferências resultantes do sinal do substrato. As curvas de polarização anódica de calcopirita indicaram dois comportamentos bem definidos: regime independente do potencial e regime dependente do potencial. Quando o potencial crítico (E_c) é atingido, o qual varia entre 0,75 e 0,90 V vs. *the Standard Hydrogen Electrode* (SHE), a taxa de oxidação do mineral é significativamente dependente do potencial. Perfis potenciostáticos corrente-tempo a 0,60, 0,70 e 0,80 V indicaram um decaimento de corrente, o que sugere a formação contínua de camada de produto sobre a calcopirita. Resultados obtidos por ER sugerem a formação de sulfeto deficiente em metais em amostra oxidada a 0,60 V por 24 h. Após cronoamperometria a 0,70 e 0,80 V, respectivamente, por 4 e 2 h, análises por DRX-BA revelaram picos de difração de bornita, sulfeto deficiente em ferro. Enxofre elementar (S_8), produto comumente identificado, foi detectado em eletrodos oxidados a 0,80 e 1,00 V, respectivamente, por 2 e 0,5 h. A detecção de bornita como produto intermediário da dissolução de calcopirita indica a remoção preferencial de ferro da estrutura desse sulfeto. Propõe-se que a cinética lenta de dissolução de calcopirita está correlacionada à formação dos sulfetos deficientes em ferro.

PALAVRAS-CHAVE: calcopirita; bornita; cronoamperometria; radiação síncrotron; difração de raios-X em baixo ângulo.

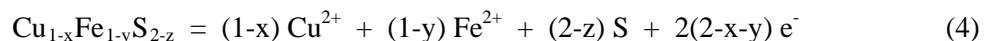
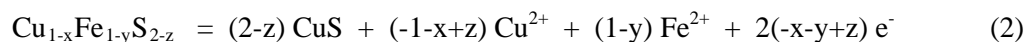
1. INTRODUÇÃO

A calcopirita (CuFeS_2) é o principal mineral de cobre, e representa aproximadamente 70% das reservas mundiais desse metal (Davenport *et al.*, 2002). Em baixas temperaturas, a lixiviação de calcopirita em meio ácido é relativamente lenta e a taxa de reação geralmente diminui com o tempo. Essa cinética de reação tem sido atribuída à formação de camada de produto insolúvel, não porosa, a qual impede o progresso da dissolução. Porém, a natureza dos produtos formados, bem como os mecanismos pelos quais se formam e afetam a taxa de reação não são completamente entendidos.

Muitos autores propõem a formação de sulfetos deficientes em metais ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$) como produtos intermediários da reação de dissolução de calcopirita em meio ácido e baixas temperaturas (Biegler e Swift, 1979; Warren *et al.*, 1982; Yin *et al.*, 1995; Lázaro e Nicol, 2003; Mikhlin *et al.*, 2004; Parker *et al.*, 2008). A formação de tais produtos, principalmente indicada pela lixiviação preferencial de ferro e detecção de pré-onda anódica em curvas de polarização de eletrodos de calcopirita, tem sido correlacionada à dissolução impedida desse sulfeto, ou seja, esses produtos impedem o progresso da reação. A pré-onda anódica – região de potencial na qual a densidade de corrente (*i.e.*, taxa de oxidação) não varia com o potencial aplicado ao eletrodo – tem sido detectada entre aproximadamente 0,4 e 0,8 V *versus the Standard Hydrogen Electrode* (SHE), e atribuída à oxidação não-estequiométrica de calcopirita (Eq. 1), onde $y \gg x$.



Por análise termodinâmica, Warren *et al.* (1982) sugeriu a formação de bornita (Cu_5FeS_4), um sulfeto deficiente em ferro, como produto intermediário da dissolução de calcopirita em meio sulfúrico à aproximadamente 0,5 V *vs.* SHE. Em potenciais mais elevados, a oxidação de bornita, produto correlacionado ao impedimento da dissolução, produziria covelita (CuS) (Eq. 2) e enxofre elementar (S) via etapas sucessivas (Eq. 3) ou diretamente (Eq. 4). Sem evidências experimentais, a formação de bornita como produto da dissolução de calcopirita sob condições atmosféricas foi também proposta por Kelsall e Page (1984) e Yin *et al.* (1995), na região de pré-onda anódica.



Outros autores (Jones e Peters, 1976; Ammou-Chkroum, 1979; Biegler e Horne, 1985; Nava e González, 2006) também sugeriram covelita como produto intermediário da dissolução de calcopirita, baseado na lixiviação preferencial de ferro e curvas de voltametria cíclica. CuS foi detectado em resíduos de lixiviação de calcopirita em meio sulfúrico à aproximadamente 0,6 V *vs.* SHE por meio de difração de raios-X (método do pó) (Córdoba *et al.*, 2008) e espectroscopia Raman (Sasaki *et al.*, 2008). Enxofre elementar (S), produto das eqs. (1), (3) e (4), tem sido comumente detectado por técnicas diversas, tais como espectroscopia Raman, difração de raios-X, espectroscopia de absorção de raios-X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X. Enquanto alguns autores consideraram que a formação de enxofre elementar em meio sulfúrico está correlacionada ao impedimento da dissolução mineral (Muñoz *et al.*, 1979; Dutrizac, 1981; Majima *et al.* 1985; Hirato *et al.*, 1987), em meio clorídrico,

cinética linear e formação de camada de produto porosa tem sido observada (Jones e Peters, 1976; Ammou-Chokroum *et al.*, 1979; Majima *et al.*, 1985; Dutrizac, 1981). Em ambas as soluções, o enxofre elementar tem sido detectado em ampla faixa de potencial: 0,5 a 1,5 V vs. SHE (Ammou-Chokroum *et al.*, 1979; Biegler e Swift, 1979; Warren *et al.*, 1982; Klauber *et al.*, 2001; Parker *et al.*, 2003; Córdoba *et al.*, 2008).

Portanto, importantes avanços no entendimento do mecanismo de dissolução de calcopirita em meio ácido, sob condições atmosféricas, foram alcançados por métodos eletroquímicos e técnicas espectroscópicas. Porém, a natureza dos produtos intermediários formados na região de pré-onda anódica, que inclui os potenciais esperados na lixiviação de minérios de cobre em meio ácido contendo íons Fe(III) (*i.e.*, potenciais de aproximadamente 0,7 V vs. SHE), e os mecanismos pelos quais esses produtos afetam a taxa de reação não foram completamente estabelecidos. Assim, o objetivo deste estudo foi investigar a natureza desses produtos e os efeitos correspondentes na taxa de oxidação de calcopirita. Métodos eletroquímicos como polarização anódica e cronoamperometria foram combinados com análise de eletrodos oxidados por espectroscopia Raman (ER) e difração de raios-X em baixo ângulo (DRX-BA), usando radiação síncrotron. A aplicação de DRX-BA, que permite a análise de camadas finas formadas sobre a superfície do eletrodo, minimiza interferências do sinal do substrato. As vantagens do uso de radiação síncrotron, por sua vez, incluem significativamente a melhoria da relação sinal/ruído, o que possibilita a análise de menor quantidade de material.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Eletrodos de calcopirita

A preparação de eletrodos de calcopirita envolveu os seguintes procedimentos experimentais. Inicialmente, pedaços de calcopirita (Wards[®], 46V0068) foram cortados usando-se discos de corte adiamantado (Buehler[®], 11-4246). Assim, amostras com área superficial e espessura igual a 1,0 cm² e 0,5 cm, respectivamente, foram obtidas. Em seguida, essas amostras foram lavadas com água deionizada em banho ultra-sônico por aproximadamente 10 min e secadas com acetona 100 % (Synth[®]). Fios de cobre de 0,1 cm de espessura, dentro de tubos de vidro com diâmetro interno de 0,3 cm, foram conectados às amostras usando-se resina condutora de prata (Dotite[®], D-550). As amostras foram, então, embutidas em resina epóxi (Struers[®], Epofix) e antes das análises e ensaios eletroquímicos, a superfície dos eletrodos de calcopirita foi lixada e polida a úmido. O lixamento foi realizado com diferentes lixas de carvão de silício (SiC) (#1000, #1200 e #2400), sendo o polimento realizado com uma suspensão de partículas de alumina (diâmetro médio igual a 1,0 µm). Após as etapas de preparação mecânica, os eletrodos de calcopirita foram lavados com água deionizada em banho ultra-sônico por aproximadamente 10 min, secados com álcool etílico 95% (Synth[®]) e, então, armazenados sob vácuo à temperatura ambiente.

2.2 Análise de eletrodos de calcopirita

Os eletrodos de calcopirita, oxidados e não oxidados, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando-se microscópio JEOL (JSM 6360LV), com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), usando-se espectrômetro Thermo Noram (Quest); espectroscopia Raman, usando-se espectrômetro Horiba Jobin Yvon (LABRAM-HR 800); e difração de raios-X em baixo ângulo (DRX-BA) com radiação síncrotron, análises realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, na linha de luz XRD1. A análise Raman foi realizada usando-se microscópio Olympus (BX41), com objetivas de 10, 50 e 100x. A detecção foi feita por CCD (*charge couple device*), resfriada por nitrogênio líquido. A resolução é de aproximadamente 2 cm⁻¹ e para melhor relação sinal/ruído, um mínimo de 10 varreduras (60 s cada) foram registradas. A calibração foi realizada com silício, banda Raman a 520 cm⁻¹. Para evitar um aquecimento local da amostra, que pode resultar em transformação de fases, a potência do laser foi mantida constante em 0,06 mW. Com relação à análise por DRX-BA, os padrões de difração foram obtidos com luz

síncrotron de energia e comprimento de onda igual a 8 keV e 1,5426 Å, respectivamente. Detector linear e duplo cristal de silício (111) como monocromador foram utilizados. Os padrões de difração foram obtidos adotando-se ângulo de incidência constante (θ) a 2° e passo de 0,1°. As dimensões do feixe são aproximadamente 1,5 (horizontal) x 0,5 (vertical) mm. Neste estudo, o feixe de radiação foi focalizado apenas no centro de cada eletrodo mineral sob análise. Os padrões de difração foram identificados pela comparação com padrões de referência, fornecidos pela International Centre for Diffraction Data (ICDD). Os eletrodos oxidados, armazenados sob vácuo à temperatura ambiente, foram analisados por ER e DRX-BA após máximo de 24 h.

2.3 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados sob condições atmosféricas (25 ± 1 °C) usando-se célula convencional de três eletrodos (*i.e.*, o eletrodo de trabalho (eletrodo de calcopirita), contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3,0 mol/L). Potenciostato Autolab® (Eco Chemie, PGSTAT 20), acoplado a sistema de aquisição de dados (Software GPES®, v.4.9) foi utilizado. A diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi obtida com capilar de Luggin. Nitrogênio ultra-puro (99,999%) foi borbulhado no eletrólito (0,1 mol/L H₂SO₄; pH \approx 1) por aproximadamente 20 min, anteriormente ao início dos ensaios. Os métodos eletroquímicos adotados no estudo foram a polarização anódica e a cronoamperometria. Por polarização, a investigação do comportamento anódico de eletrodos de calcopirita foi realizada do potencial de circuito aberto (OCP) até 1,1 V vs. SHE, a 0,5 mV/s. As medidas foram realizadas após tempo de equilíbrio de 20 min. Por cronoamperometria, potenciais fixos foram aplicados aos eletrodos por diferentes tempos de reação. Todas as soluções utilizadas neste estudo foram preparadas com água deionizada e ácido sulfúrico 96% (FMaia®). Os potenciais foram convertidos para SHE.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização de eletrodos de calcopirita não oxidados

A Fig. 1 apresenta micrografia eletrônica típica de eletrodo não oxidado. Observa-se uma superfície homogênea, com falhas e pontos escuros micrométricos, que representam cavidades ou impurezas. Análises semi-quantitativas por EDS e por espectroscopia Raman (ER) indicaram que a área 1 corresponde à calcopirita (CuFeS₂), matriz do eletrodo, e a área 2 ao diopsídio (CaMgSi₂O₆), silicato de cálcio e magnésio. A análise de amostras não oxidadas por difração de raios-X em baixo ângulo (DRX-BA) confirmou os resultados obtidos por meio de EDS e ER. Os detalhes dessa etapa de caracterização podem ser encontrados em Majuste (2011).

3.2. Ensaios eletroquímicos

O comportamento eletroquímico de eletrodos de calcopirita foi inicialmente investigado por polarização anódica. Voltamogramas típicos são apresentados na Fig. 2a. Observam-se curvas que diferem ligeiramente quanto à magnitude da densidade de corrente anódica (*i.e.*, taxa de oxidação do mineral), e ao valor do potencial a partir do qual há aumento significativo da taxa de oxidação, denominado potencial crítico (Ec). As curvas indicam que a densidade de corrente anódica aumenta significativamente do OCP até aproximadamente 0,60-0,65 V, mas não é muito afetada quando o potencial aplicado aos eletrodos aumenta de 0,60-0,65 V para aproximadamente 0,75-0,90 V. Pode-se observar ainda que a taxa de oxidação de calcopirita aumenta significativamente acima de 0,75-0,90 V, faixa que inclui Ec. Variações na magnitude desse parâmetro podem estar associadas à composição estequiométrica da superfície dos eletrodos e à orientação cristalográfica, uma vez que amostras policristalinas foram usadas na preparação dos eletrodos.

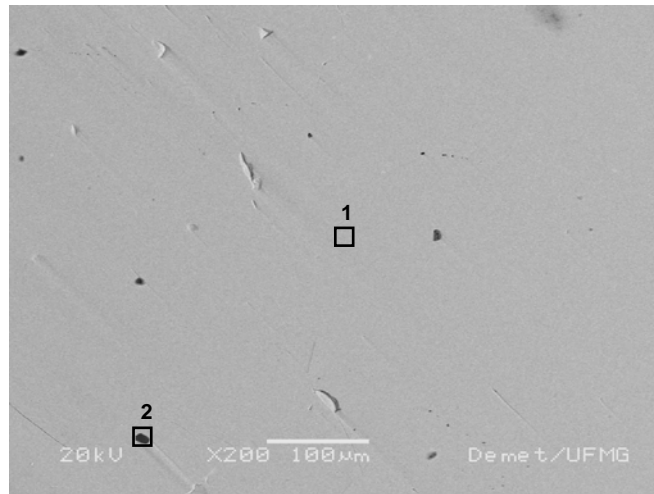


Figura 1. Imagens por elétrons retroespalhados da superfície de eletrodo de calcopirita.

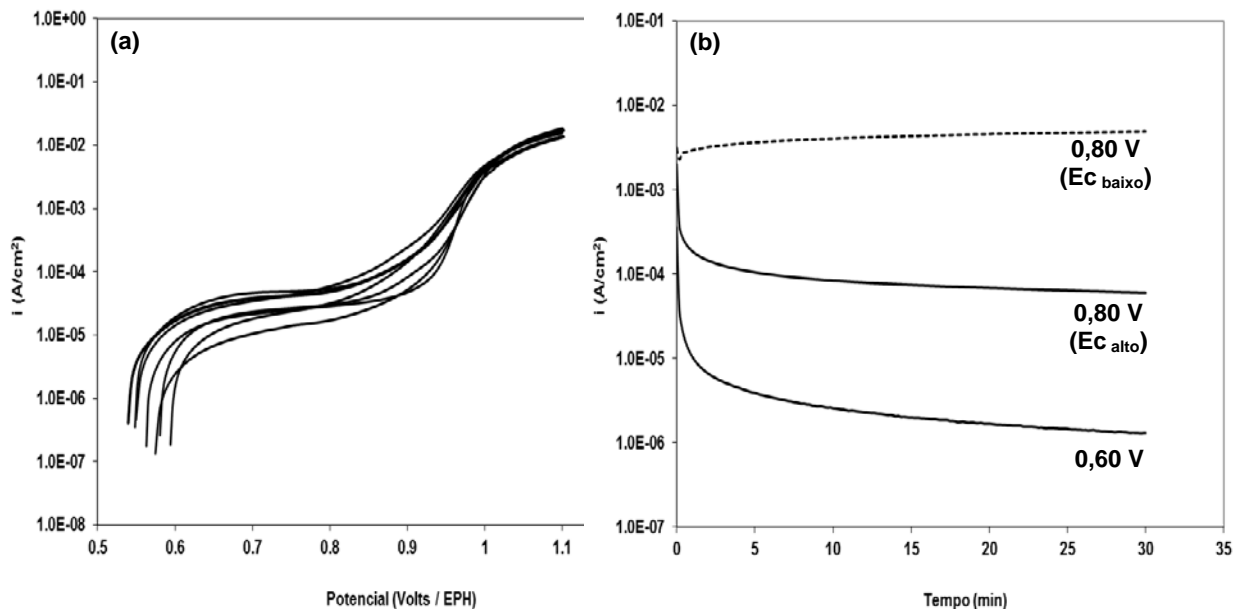
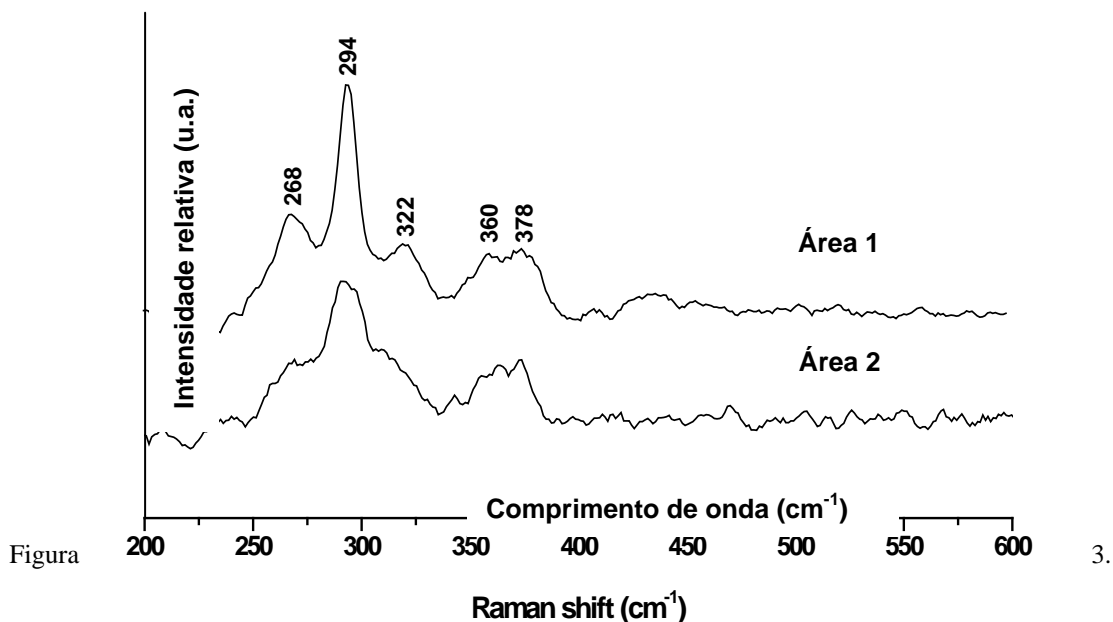


Figura 2. Curvas de (a) polarização anódica (0,5 mV/s) e (b) cronoamperometria obtidas para eletrodos de calcopirita em solução 0,1 mol/L H_2SO_4 sob condições atmosféricas.

Por cronoamperometria, investigou-se o efeito do potencial aplicado na variação da densidade de corrente anódica com o tempo. Ensaio foram realizados a 0,60 e 0,80 V (Fig. 2b). Observou-se um decaimento de corrente elétrica a 0,60 e 0,80 V, nesta última condição para eletrodos com E_c alto (*i.e.*, pré-onda anódica extensa), o que sugere a formação gradual de camada de produto na superfície do eletrodo. Comportamento semelhante foi observado a 0,70 V (Majuste, 2011). Nota-se que a magnitude da densidade de corrente diminui abruptamente no início do ensaio, e em seguida decresce com taxa constante. Essa figura revela ainda que a 0,80 V, para eletrodos com E_c baixo, a corrente aumenta lentamente com o potencial aplicado, indicando processo de oxidação ativo do mineral, mas permanece relativamente constante com o tempo. Comportamento semelhante foi observado a 1,00 V (Majuste, 2011).

3.3. Caracterização de eletrodos de calcopirita oxidados

A superfície de eletrodos oxidados de calcopirita foi analisada por espectroscopia Raman (ER) e difração de raios-X em baixo ângulo (DRX-BA) com radiação síncrotron. Análise de amostras oxidadas a 0,60 V indicou padrão de difração semelhante ao obtido anteriormente aos ensaios eletroquímicos (*i.e.*, detecção de picos de menor intensidade para diopsídio e de maior intensidade para calcopirita). A Fig. 3 apresenta espectros Raman obtidos para áreas selecionadas na superfície de amostra oxidada a 0,60 V por 24 h. O espectro obtido para a área 1 indica bandas características de calcopirita, como melhor discutido em Majuste (2011), enquanto o espectro obtido para a área 2 apresenta redução da intensidade das bandas Raman, principalmente a 268 e 322 cm^{-1} . Essa alteração do espectro, ou seja, detecção menos intensa de vibrações moleculares, pode estar associada à remoção seletiva de metais (*e.g.*, ferro) da estrutura do mineral. Tal aparente maior reatividade da área 2 poderia estar relacionada à orientação cristalográfica dos planos expostos à solução. Dessa forma, a formação de sulfeto deficiente em metais foi proposta, produto correlacionado à dissolução impedida de calcopirita na região de pré-onda anódica, como indicado pela Fig. 2b.



Espectros Raman obtidos na análise de eletrodo de calcopirita oxidado a 0,60 V por 24 h em solução 0,1 mol/L H_2SO_4 sob condições atmosféricas.

Análise da superfície de eletrodos oxidados a 0,70 V por 6 h via DRX-BA indicou picos de maior intensidade relativa de calcopirita (ICDD 83-0983) e picos de menor intensidade de bornita (Cu_5FeS_4), um sulfeto deficiente em ferro (ICDD 42-1405) (Fig. 4a). A detecção de bornita como produto intermediário da dissolução de calcopirita está correlacionada ao impedimento da reação na região de pré-onda anódica (Fig. 2b). A análise da superfície de eletrodos oxidados a 0,80 V por 2 h via DRX-BA, para amostras com E_c alto, indicou picos de calcopirita, picos de bornita relativamente mais intensos que os detectados em eletrodo oxidado a 0,70 V, e picos de enxofre elementar (S_8) (ICDD 77-0145) (Fig. 4b). Igualmente, a detecção de bornita está correlacionada ao impedimento da dissolução de calcopirita na região de pré-onda anódica (Fig. 2b). Análise de eletrodos oxidados a 0,80 V, amostras com E_c baixo, e a 1,00 V via DRX-BA indicou picos de maior intensidade de CuFeS_2 e picos de menor intensidade de S_8 (Majuste, 2011). A formação de camada de enxofre elementar não está, portanto, correlacionada ao impedimento da dissolução. Por ER, covelita (CuS) e enxofre elementar foram detectados em amostras oxidadas a 0,80 V (Majuste, 2011).

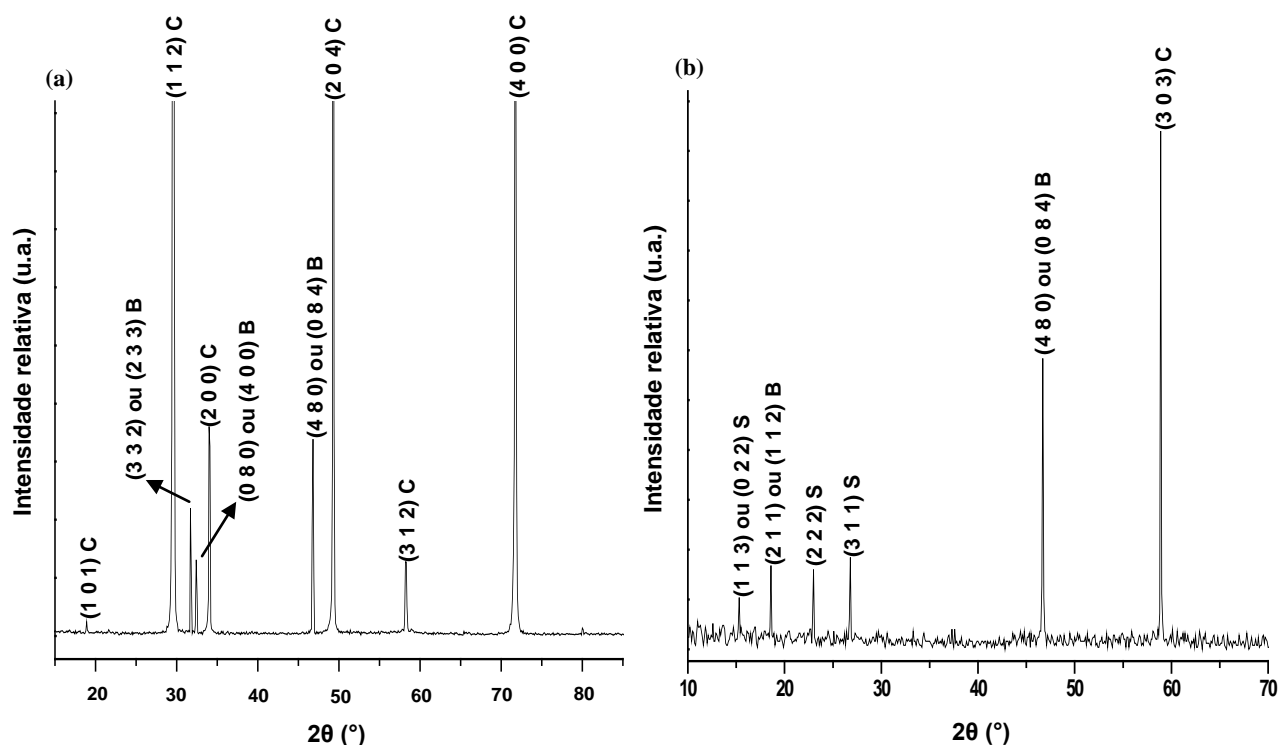
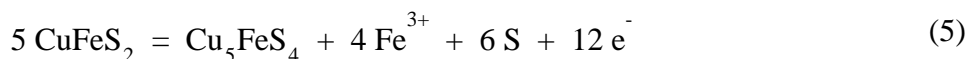


Figura 4. Padrões de difração obtidos nas análises de eletrodos de calcopirita oxidados a (a) 0,70 V por 6 h e (b) 0,80 V por 2 h, em solução 0,1 mol/L H₂SO₄ sob condições atmosféricas: CuFeS₂ (C); Cu₅FeS₄ (B); e S₈ (S).

A formação de bornita, produto sugerido por outros autores (Warren *et al.*, 1982; Kelsall e Page, 1984; Yin *et al.*, 1995), é resultado de transferência de elétrons de orbital antiligante Cu 3d 4t_{2g} para orbital antiligante Fe 3d 2e_g, os quais representam, respectivamente, o orbital ocupado de maior energia e o orbital desocupado de menor energia da calcopirita (Majuste, 2011). Dessa forma, a calcopirita transforma em bornita, com átomos de enxofre sendo oxidados para enxofre elementar e átomos de ferro sendo liberados na solução (Eq. 5). Embora sem evidências, foi assumido que a oxidação de Fe²⁺ para Fe³⁺ ocorre na solução, de acordo com as condições experimentais (*i.e.*, 0,70 e 0,80 V) e potencial padrão de redução do par redox (Fe³⁺/Fe²⁺) (*i.e.*, 0,68 V em 0,1 mol/L H₂SO₄ a 25 °C). Por sua vez, a formação simultânea de enxofre elementar como produto da oxidação foi assumida devido à detecção de camada de produto contendo Cu₅FeS₄ e S₈ (Fig. 4b). O considerável número de elétrons envolvido na reação (12, Eq. 5) sugere a formação de fases intermediárias não-estequiométricas, anteriormente a formação de bornita.



4. CONCLUSÕES

A investigação do comportamento eletroquímico de calcopirita combinada à análise de eletrodos oxidados por espectroscopia Raman e difração de raios-X em baixo ângulo com radiação sín-crotron contribuíram para melhor entendimento do mecanismo de dissolução do sulfeto de cobre em meio ácido, sob condições atmosféricas. Demonstrou-se que a oxidação de calcopirita em potenci-ais menores que o potencial crítico, o qual varia entre 0,75 e 0,90 V vs. SHE, resulta em diminuição gradual da taxa de reação devido à formação de camada de sulfeto deficiente em metais (produto não identificado), bornita (Cu₅FeS₄), covelita (CuS) e enxofre

elementar (S_8). Os resultados suportam a hipótese de que a formação de sulfetos deficientes em metais, sobretudo em ferro, contribui para a cinética lenta de dissolução de calcopirita. Além disso, não foram encontradas evidências sobre a contribuição de enxofre elementar no processo de impedimento da dissolução de calcopirita.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LNLS e apoio financeiro do CNPq, FAPEMIG, CAPES e INCT - Acqua.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ammou-Chokroum, M., Sen, P.K., e Fouques, F. Electrooxidation of chalcopyrite in acid chloride medium: kinetics, stoichiometry and reaction mechanism, Thirteenth International Mineral Processing Congress, Laskowski, J. (ed.), Elsevier Scientific Publishing Company, Warsaw, Poland, p. 759-809, 1979.

Biegler, T., e Swift, D.A. Anodic electrochemistry of chalcopyrite, *Journal of Applied Electrochemistry* 9, p. 545-554, 1979.

Biegler, T., e Horne, M.D. The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite, *Journal of the Electrochemical Society* 132 (6), p. 1363-1369, 1985.

Córdoba, E.M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., e Ballester, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: effect of redox potential, *Hydrometallurgy* 93, p. 88-96, 2008.

Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., e Biswas, A.K. Extractive metallurgy of copper, 4th ed., Pergamon, Oxford, United Kingdom, 460 p, 2002.

Dutrizac, J.E. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media, *Metallurgical Transactions B* 12, p. 371-378, 1981.

Hirato, T., Majima, H., e Awakura, Y. The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate, *Metallurgical Transactions B* 18, p. 489-496, 1987.

Jones, D. L., e Peters, E. The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate and ferric chloride, *International Symposium on Copper Extraction and Refining*, vol II, Yannopoulos, J.C., e Agarwal, J.C. (eds.), The Metallurgical Society of AIME, New York, USA, p. 633-653, 1976.

Kelsall, G.H., e Page, P.W. Aspects of chalcopyrite ($CuFeS_2$) electrochemistry, In: *Proceedings of the International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Richardson, P.E., e Srinivasan, S. (eds.), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, p. 303-320, 1984.

Klauber, C., Parker, A., van Bronswijk, W., e Watling, H.R. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy, *International Journal of Mineral Processing* 62, p. 65-94, 2001.

Lázaro, I., e Nicol, M.J. The mechanism of the dissolution and passivation of chalcopyrite: an electrochemical study, In: *Proceedings of Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie*, Young, C.A., Alfantazi, A.M., Anderson, C.G., Dreisinger, D.B., Harris, B., e James, A. (Eds.), TMS, USA, p. 405-417, 2003.

Majima, H., Awakura, Y., Hirato, T., e Tanaka, T. The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions, *Canadian Metallurgical Quarterly* 24, p. 283-291, 1985.

Majuste, D. Synchrotron small angle X-ray diffraction, synchrotron time-resolved X-ray diffraction, and Raman spectroscopy analyses applied to investigate the electrochemical dissolution mechanism of chalcopyrite, Dr. thesis, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil, 188 p, 2011.

Mikhlin, Y.L., Tomashevich, Y.V., Asanov, I.P., Okotrub, A.V., Varnek, V.A., e Vyalikh, D.V. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite (CuFeS_2) reacted in acidic solutions, *Applied Surface Science* 225, p. 395-409, 2004.

Muñoz, P.B., Miller, J.D., e Wadsworth, M.E. Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite, *Metallurgical Transactions B* 10, p. 149-158, 1979.

Nava, D., e González, I. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid, *Electrochimica Acta* 51, p. 5295-5303, 2006.

Parker, A., Klauber, C., Kougianos, A., Watling, H.R., e van Bronswijk, W. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite, *Hydrometallurgy* 71, p. 265-276, 2003.

Parker, G.K., Woods, R., e Hope, G.A. Raman investigation of chalcopyrite oxidation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 318, p. 160-168, 2008.

Sasaki, K., Nakamuta, Y., Hirajima, T., e Tuovinen, O.H. Raman characterization of secondary minerals formed during chalcopyrite leaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Hydrometallurgy* 95, p. 153-158, 2009.

Yin, Q., Kelsall, G.H., Vaughan, D.J., e England, K.E.R. Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite (CuFeS_2), *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (6), p. 1091-1100, 1995.

Warren, G.W., Wadsworth, M.E., e El-Raghy, S.M. Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions, *Metallurgical Transactions B* 13, p. 571-579, 1982.