

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Biljana S. Maluckov

**PONAŠANJE SULFIDNIH MINERALA U
PRISUSTVU AMINO-KISELINA U
RASTVORU SUMPORNE KISELINE**

doktorska disertacija

Bor, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Biljana S. Maluckov

**BEHAVIOR OF SULFIDE MINERALS IN
THE PRESENCE OF AMINO ACIDS IN
SULFURIC ACID SOLUTION**

Doctoral Dissertation

Bor, 2018

Mentor:

Dr Milan Antonijević, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije:

Dr Marija Petrović Mihajlović, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

Dr Milan Radovanović, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

Dr Časlav Lačnjevac, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu - Poljoprivredni fakultet

Datum odbrane:



Preuzeto sa gradjanskikrug-civiccircle.blogspot.com

Majci, Čedi, Sandri, Irini i Petri

Elektrohemijski eksperimenti su urađeni na Tehničkom fakultetu u Boru u laboratoriji Odseka za tehnologiju. Analize polaznih uzorka, površine elektroda i rastvora nakon elektrohemijaskog tretiranja su izvršene na Institutu za nuklearne nauke Vinča i na Tehničkom fakultetu u Boru.

Zahvaljujem se na stručnoj pomoći prof. M. Antonijeviću i prof. M. Dimitrijeviću. Posebnu zahvalnost i poštovanje za stručnu pomoć i zalaganje dugujem prof. dr S. Maldenoviću, naučnom savetniku M. Mitriću i prof. dr M. Radovanoviću.

Takođe se zahvaljujem svim saradnicima i nastavnicima Odseka za Tehnologiju, Odseka za metalurgiju i Odseka za Rudarstvo koji su na bilo koji način dali doprinos izradi ove disertacije.

PONAŠANJE SULFIDNIH MINERALA U PRISUSTVU AMINO-KISELINA U RASTVORU SUMPORNE KISELINE

SAŽETAK

U disertaciji je ispitivan pojedinačan uticaj amino-kiselina cisteina, metionina i histidina, kao i njihovih mešavina u molaskom odnosu Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 na rastvaranje halkopirita, pirita i kovelina. Pomenute amino-kiseline ulaze u sastav amino-kiselinske sekvence proteina rusticianina, koji je deo enzimskog sistema bakterije *Acidithiobacillus ferrooxidans*, odgovornog za oksidaciju Fe (II). Ovo su prva istraživanja uticaja mešavine amino-kiselina u molaskom odnosu Cys:Met:His/1:1:2, kakav je i u amino-kiselinskoj sekvenci rusticianina na mestu vezivanja bakra na rastvaranje sulfidnih minerala.

Elektrohemijski rezultati su pokazali da najveća koncentracija rastvora amino-kiselina u molaskom odnosu Cys:Met:His/1:1:2 ima inhibitorno dejstvo na rastvaranje svih ispitivanih sulfidnih minerala. Rezultati luženja su saglasni sa elektrohemijским rezultatima i pokazali su da rastvor Cys:Met:His/1:1:2 najveće koncentracije najmanje rastvara sva tri minerala. Razlog inhibicije rastvaranja minerala je stvaranje kompleksa amino-kiselina i jona metala iz sulfidnih minerala. U rastvorima amino-kiselina u molaskom odnosu Cys:Met:His/1:1:2 u prisustvu halkopirita i pirita se formiraju jedinjenja žute, a u prisustvu kovelina i mešavine svih sulfidnih minerala jedinjenja plave boje. Na osnovu elektrohemijških rezultata, stajanja spršenih minerala i zakovica od gvožđa i bakra u rastvorima amino-kiselina se može zaključiti da histidin ima glavnu ulogu u nastajanju kompleksa između rastvora Cys:Met:His/1:1:2 najveće koncentracije i jona gvožđa i bakra iz halkopirita, pirita i kovelina.

Ključne reči: Sulfidni minerali, rusticianin, amino-kiseline, elektrohemija, luženje

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 620.193.4:549.3(043.3)

BEHAVIOR OF SULFIDE MINERALS IN THE PRESENCE OF AMINO ACIDS IN SULFURIC ACID SOLUTION

ABSTRACT

In this thesis the influence of amino acids (cysteine, methionine, histidine) and their mixtures in mole ratios Cys:Met:His/1:1:1 and Cys:Met:His/1:1:2 on the dissolution of chalcopyrite, pyrite and covellite is investigated. Mentioned amino acids belong to the sequence of the protein rusticyanin, which is the part of the enzyme's system of bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* responsible for Fe (II) oxidation. This is pioneering study of the impact of amino acids in the molar ratio Cys:Met:His/1:1:2, such as it is in the sequence of rusticyanin, on the copper binding site on dissolution of sulfide minerals.

The electrochemical results have shown that the solution of amino acids in mole ratio Cys:Met:His/1:1:2 at the largest concentration inhibits dissolution of the all examined sulfide minerals. The same results are obtained by leaching. They have shown that the mixture Cys:Met:His/1:1:2 at the largest concentration is with the smallest dissolution effect of the all three minerals. The reason for inhibition of dissolution minerals is formation of complexes of amino acids and metal ions from sulfide minerals. In solutions of amino acids in mole ratio Cys:Met:His/1:1:2 in presence chalcopyrite and pyrite create the compounds of yellow colour, while in presence covellite and mix of sulfide minerals create compounds of blue colour. By considering the results of electrochemical behavior of minerals and behavior of minerals and rivets during standing time in solution of amino acids that make up the rusticyanin sequence, it is concluded that the histidin has the leading role in formation of complexes between the solution of Cys:Met:His/1:1:2 at the largest concentration and ions of iron and copper from chalcopyrite, pyrite and covellite.

Key words: Sulfide minerals, rusticyanin, amino acids, electrochemistry, leaching

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Chemistry, chemical technology and chemical engineering

UDC number: 620.193.4:549.3(043.3)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. SULFIDNI MINERALI	2
2.1. HIDROGEOHEMIJSKE KARAKTERISTIKE SULFIDNIH LEŽIŠTA.....	2
2.2. FIZIČKO-HEMIJSKE I STRUKTURNE KARAKTERISTIKE SULFIDNIH MINERALA	3
3. RASTVARANJE SULFIDNIH MINERALA - PREGLED	7
3.1. HEMIJSKO I ELEKTROHEMIJSKO RASTVARANJE SULFIDNIH MINERALA	7
3.2. BIOLOŠKO RASTVARANJE SULFIDNIH MINERALA	10
<i>Acidithiobacillus</i> grupa mikroorganizama	12
<i>Rusticianin</i>	15
4. POLAZNE HIPOTEZE	19
4.1 CILJEVI RADA	23
5. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK.....	25
5.1 MATERIJAL	25
5.2 ELEKTROHEMIJSKA MERENJA	26
5.3 ISPITIVANJE UTICAJA AMINO-KISELINA OD VREMENA STAJANJA.....	27
5.4. METODE ANALIZE UZORAKA	28
6. REZULTATI I DISKUSIJA.....	29
6.1. MINERALNI SASTAV POLAZNIH UZORAKA SULFIDNIH MINERALA	29
6.2. ELEKTROHEMIJSKO RASTVARANJE SULFIDNIH MINERALA U PRISUSTVU AMINO- KISELINA U RASTVORU SUMPORNE KISELINE	31
6.2.1. ELETROHEMIJSKA ISPITIVANJA UTICAJA AMINO-KISELINA NA RASTVARANJE PIRITA	31
6.2.1.1. <i>Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje pirita.....</i>	32
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja pirita u prisustvu cisteina</i>	34
6.2.1.2. <i>Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije histidina na rastvaranje pirita</i>	36
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja pirita u prisustvu histidina.....</i>	38
6.2.1.3. <i>Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije metionina na rastvaranje pirita</i>	39

<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijškog tretiranja pirita u prisustvu metionina</i>	41
6.2.1.4. <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molaskom odnosu 1:1:1 na rastvaranje pirita</i>	42
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijškog tretiranja pirita u prisustvu rastvora Cys:Met:His / 1:1:1</i>	44
6.2.1.5. <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molaskom odnosu 1:1:2 na rastvaranje pirita</i>	45
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijškog tretiranja pirita u prisustvu Cys:Met:His / 1:1:2</i>	47
6.2.2. ELEKTROHEMIJSKA ISPITIVANJA UTICAJA AMINO-KISELINA NA RASTVARANJE KOVELINA.....	49
6.2.2.1. <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja cisteina na rastvaranje kovelina</i>	49
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijškog tretiranja kovelina u prisustvu cisteina</i>	50
6.2.2.2. <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja histidina na rastvaranje kovelina</i>	52
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijškog tretiranja kovelina u prisustvu histidina</i>	53
6.2.2.3. <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja metionina na rastvaranje kovelina</i>	55
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijškog tretiranja kovelina u prisustvu metionina</i>	55
6.2.2.4. <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja mešavine sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molaskom odnosu 1:1:1 na rastvaranje kovelina</i>	57
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijškog tretiranja kovelina u prisustvu Cys:Met:His / 1:1:1</i>	58
6.2.2.5. <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja mešavine sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molaskom odnosu 1:1:2 na rastvaranje kovelina</i>	60
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijškog tretiranja kovelina u prisustvu Cys:Met:His / 1:1:2</i>	61
6.2.3. ELEKTROHEMIJSKA ISPITIVANJA UTICAJA AMINO-KISELINA NA RASTVARANJE HALKOPIRITA	64
6.2.3.1. <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja cisteina na rastvaranje halkopirita</i>	66
6.2.3.1.1 <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje uzorka I halkopirita</i>	66
<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijškog tretiranja uzorka I halkopirita u prisustvu cisteina</i>	67
6.2.3.1.2 <i>Elektrohemijška ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje uzorka II halkopirita</i>	69

<i>Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita u prisustvu cisteina</i>	70
6.2.3.2. <i>Elektrohemijska ispitivanja uticaja sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molskom odnosu 1:1:2 na rastvaranje halkopirita</i>	73
6.2.3.2.1. <i>Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije rastvora Cys:Met:His / 1:1:2 na rastvaranje uzorka I halkopirita</i>	73
<i>Hemijska analiza rastvora Cys:Met:His/1:1:2 nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita</i>	74
6.2.3.2.2. <i>Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije rastvora Cys:Met:His/1:1:2 na rastvaranje uzorka II halkopirita</i>	76
<i>Hemijska analiza rastvora Cys:Met:His/1:1:2 nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita</i>	77
6.2.3.3. <i>Uporedni prikaz elektrohemijskih ispitivanja uticaja amino-kiselina koncentracije 10^{-2} mol L^{-1} i I rastvora njihove mešavine na rastvaranje halkopirita</i>	79
6.2.3.3.1 <i>Uporedni prikaz ispitivanja uticaja amino-kiselina koncentracije 10^{-2} mol L^{-2} i I rastvora njihove mešavine na rastvaranje uzorka I halkopirita</i>	79
6.2.3.3.2. <i>Uporedni prikaz ispitivanja uticaja amino-kiselina koncentracije 10^{-2} mol L^{-1} i I rastvora njihove mešavine na rastvaranje uzorka II halkopirita</i>	80
6.2.3.4. <i>Ispitivanje uticaja promene brzine polarizacije na rastvaranje sulfidnih minerala u razblaženoj sumpornoj kiselini u rastvorima amino- kiselina koncentracije 10^{-2} mol L^{-1} i I rastvorima njihovih mešavina</i>	82
<i>Hemijska analiza rastvora nakon tretiranja minerala cikličnom voltametrijom pri različitim brzinama polarizacije</i>	92
6.3. RASTVARANJE MINERALA U PRISUSTVU AMINO-KISELINA U RASTVORU SUMPORNE KISELINE	102
<i>Promena koncentracija Fe i Cu u rastvorima tokom luženja</i>	104
<i>Promena pH vrednosti rastvora tokom luženja</i>	106
<i>Apsorpcioni spektri filtriranih rastvora amino-kiselina nakon luženja minerala</i>	108
6.4. RASTVARANJE GVOŽĐA I BAKRA U PRISUSTVU AMINO-KISELINA U RASTVORU SUMPORNE KISELINE	117
7. ZAKLJUČAK	119
LITERATURA	121
BIOGRAFIJA	141

1. UVOD

Oksidaciono rastvaranje minerala u prirodi se može smatrati elektrohemijском reakcijom u kojoj se oksidaciono sredstvo redukuje, a sulfidni jon oksiduje do sumpora, sulfata ili drugih anjona sumpora kao što je to tiosulfat. Model mešovitog potencijala koji je razvijen za opisivanje procesa korozije prihvaćen je i za istraživanje oksidacionog luženja sulfidnih minerala.

Mikroorganizmi učestvuju u oksidaciji metala, njihovih legura i minerala. Njihova aktivnost može da uzrokuje koroziju metala do koje ne bi došlo u abiotičkim uslovima. Svojim delovanjem na minerale pospešuju prirodno luženje metala iz ruda u rudnicima i nastanak kiselih rudničkih voda. Dodavanje mikroorganizama može značajno da poboljša industrijsko hemijsko rastvaranje minerala. Zbog njihove sposobnosti da rastvaraju minerale, mikroorganizmi se već nekoliko decenija koriste za industrijsko dobijanje osnovnih metala postupkom koji se naziva bioluženje i za postupak biooksidacije minerala kao predtretman za dobijanje plemenitih metala.

Mikroorganizmi koji učestvuju u procesima luženja metala iz ruda su iz grupe acidofila. Njihova katalitička svojstva da oksiduju minerale su moguća zahvaljujući postojanju njihovih enzimskih sistema. S obzirom da enzimi i transportni proteini enzimskih sistema učestvuju u oksido-redukcionim procesima, a da su sastavljeni iz amino-kiselina, istraživanja su obuhvatila ispitivanje uticaja dodavanja amino-kiselina cisteina, metionina i histidina na rastvaranje sulfidnih minerala u razblaženoj sumpornoj kiselini. Ispitivane amino-kiseline su deo amino-kiselinske sekvence proteina rusticianina koji je deo enzimskog sistema koji ima glavnu ulogu u oksidaciji gvožđa kod bakterije *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

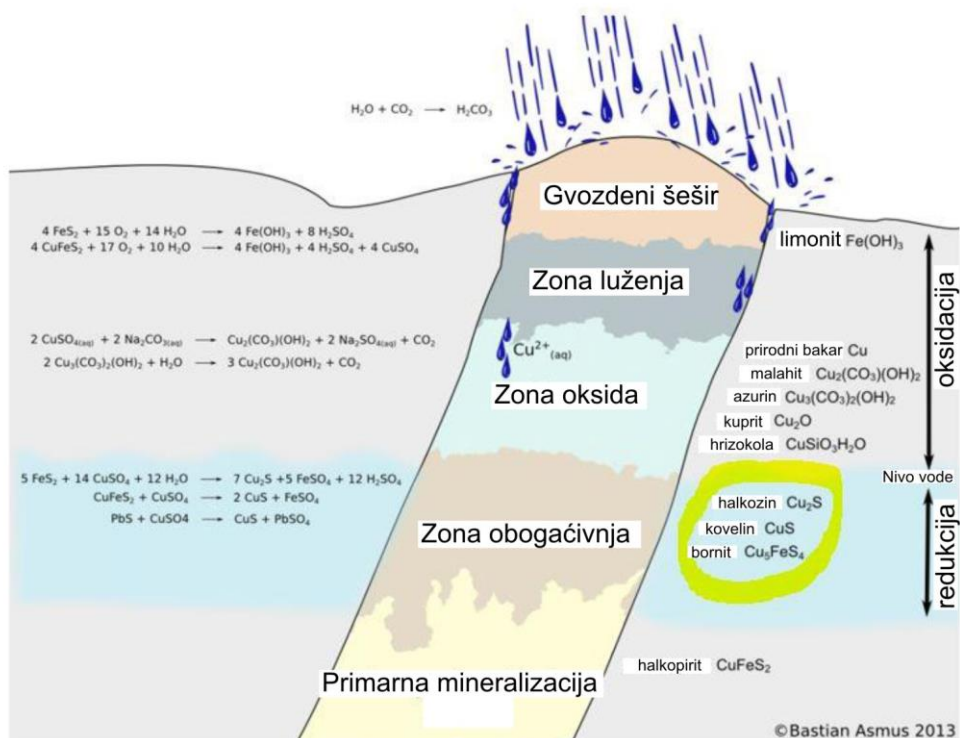
2. SULFIDNI MINERALI

2.1. HIDROGEOHEMIJSKE KARAKTERISTIKE SULFIDNIH LEŽIŠTA

Mnogi važni metali, poput bakra, olova, gvožđa i cinka se nalaze u prirodi u obliku sulfida u sulfidnim ležištima.

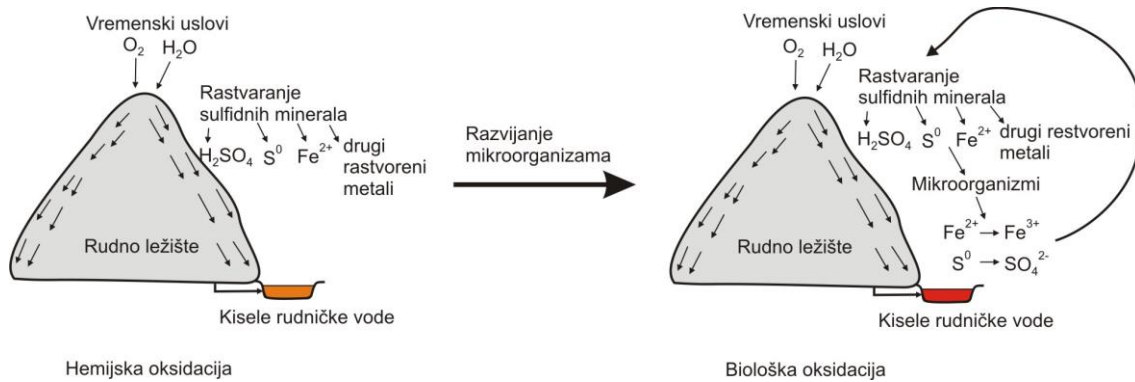
U sulfidnim ležištima se odvijaju intenzivni procesi oksidacije sulfidnih minerala iznad nivoa vode i redukcije ispod nivoa vode (Slika 2.1). Perkolacijom karbonatnih voda sa kiseonikom kroz mineralno ležište rudni minerali bivaju izmenjeni (Sikka i dr., 1991, Asmus, 2013).

Iznad nivoa vode se nalazi zona oksidacije otkrivenog rudnog ležišta (Slika 2.1) koja se sastoji iz gvoždenog šešira, zone luženja rude i oksidovane zone (Brierley, 2008a, Asmus, 2013). Kada na slojeve sulfida koji izbijaju na površinu zemlje deluju kiseonik i voda nastaje gvožđe hidroksid, a sumpor se oksiduje i prelazi u sumpornu kiselinu koja rastvara stene i sa bakrom formira bakar sulfat. Na vrhu sulfidne mineralne žile dolazi do srašćavanja nastalog gvožđe hidroksida i formira se tzv. gvožđeni šešir, a u zoni oksida se formiraju samородni bakar i oksidi bakra (Asmus, 2013).



Slika 2.1. Šematski prikaz jedne sulfidne žile (Asmus, 2013)

Hidroliza sulfida dovodi do zakišeljavanja voda i nastanka kiselih rudničkih voda u kojima se razvijaju acidofilni mikroorganizmi (Edwards i dr., 1999, Baker i Banfield, 2003, Hallberg, 2010) koji dalje katalizuju rastvaranje sulfida (Slika 2.2).

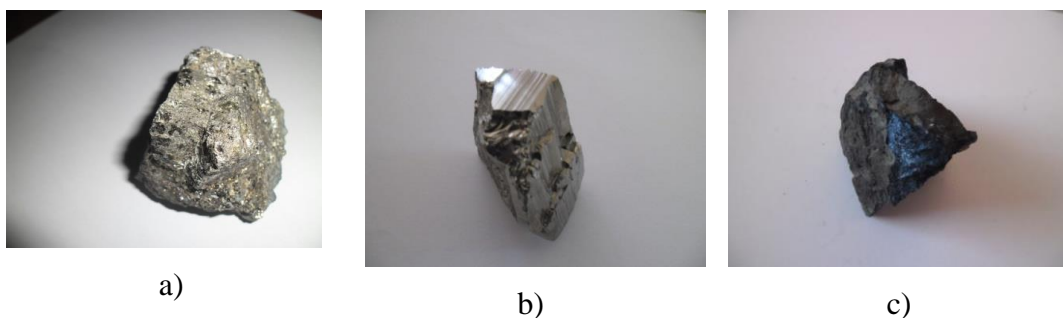


Slika 2.2. Prirodna oksidacija sulfidnih minerala u rudničkim oblastima (Maluckov, 2017a).

2.2. FIZIČKO-HEMIJSKE I STRUKTURNE KARAKTERISTIKE SULFIDNIH MINERALA

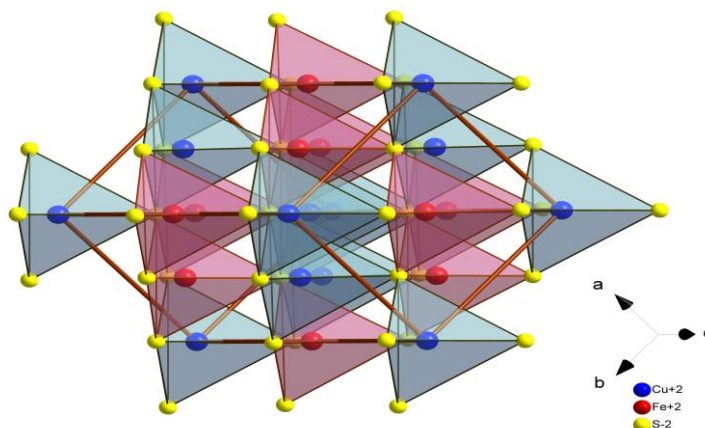
Većina sulfida metala su poluprovodnici u kojima su atomi sumpora i metala vezani u kristalne rešetke. Kod pirita, molibdenita i volfram-disulfida valentne zone potiču samo od orbitala atoma metala, dok valentni slojevi svih ostalih sulfida metala potiču i od orbitala metala i sumpora (Sand i dr., 2001).

Na slici 2.3 su prikazane fotografije uzoraka minerala koji su ispitivani u disertaciji. Ispitivano je rastvaranje sulfida bakra i gvožđa - halkopirita, sulfida gvožđa - pirita i sulfida bakra - kovelina.



Slika 2.3. Uzorci ispitivanih minerala: a) Halkopirit; b) Pirit; c) Kovelin

Halkopirit je mineral bakra, boje mesinga (Slika 2.3a). U njemu je sadržano oko 70% rezervi bakra u svetu (Wang, 2005), zbog čega je jedan od ekonomski najznačajnijih minerala. Spada u grupu primarnih minerala. Njegova kristalna struktura je prikazana na slici 2.4. Hemijska formula koja ga najbolje opisuje je $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2^{2-}$ (Boekema i dr., 2004, Pearce i dr., 2006).



Slika 2.4. Kristalna rešetka halkopirita

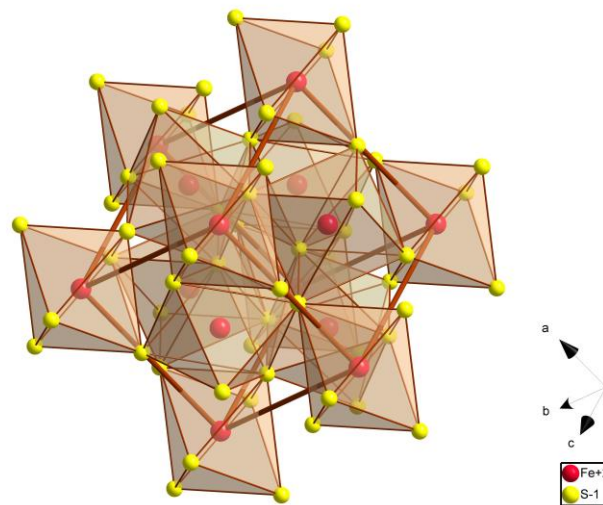
Energija kristalne rešetke halkopirita je veća od energije pirit i kovelina (Tabela 1). Sulfidni minerali, pirit (Antonijević i dr., 2001, Antonijević i dr., 2002), halkopirit (Simić i dr., 2011), galenit, kovelin, halkozin (Simić i dr., 2010) mogu da se koriste kao indikatorske senzorne elektrode.

Tabela 1. Energija kristalne rešetke sulfida (Bevilaqua i García, 2005)

Sulfidni mineral	Energija rešetke (kJ)
Halkopirit	17500
Pirit	4260
Kovelin	3785
Halkozin	2935

Pirit (FeS_2) je primarni sulfidni mineral gvožđa, boje starog zlata (Slika 2.3b). Njegova kristalna struktura je prikazana na slici 2.5. Po svom hemijskom sastavu je gvožđe (II)-persulfid u kome je sumpor u oksidacionom stanju -1. Smatra se da su atomi

gvožđa i sumpora u kristalnoj rešetki pirita raspoređeni kao Fe-S-S, a ne kao S-Fe-S (Jacobs i dr, 2014). Obično se naziva „Lažno zlato” i najzastupljeniji je sulfid metala na Zemlji (Murphy i Strongin, 2009). Procenjuje se da biološkom redukcijom sulfata u okeanima nastaje oko 5 miliona tona pirita godišnje (Rickard i Luther, 2007). U nalazištima uglja se nalazi promenljiva količina (1-20%) „piritnog sumpora“ kao organski sumpor. „Piritni sumpor“ je opšti termin koji obuhvata i druge sulfidne minerale gvožđa (Johnson i Hallberg, 2005).

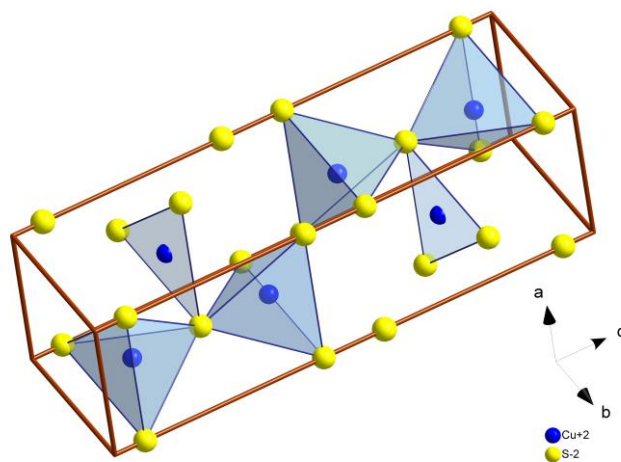


Slika 2.5. Kristalna rešetka pirita (Maluckov i Mitrić, 2018)

U refraktornim, arsen-sadržavajućim sulfidnim rudama zlata, zlato je inkapsulirano u sulfidni sloj arsenopirita FeAsS , a obično je najdominantniji prateći mineral pirit FeS_2 (Langhans i dr., 1995). Sloj sulfidnog kompleksa oko zlata ograničava pristup cijanidu koji se koristi za izdvajanje zlata iz minerala, tako da se dobija malo metala i/ili se javljaju visoki operativni troškovi (Canales i dr., 2002) ukoliko se on ne ukloni. Zbog toga uklanjanje pirita kao predtretman u postupku dobijanja zlata (Elorza-Rodríguez i dr., 2006) ima i ekonomski značaj.

Kovelin, bakar sulfid (CuS) je sekundarni sulfidni mineral, indigo plave boje (Slika 2.3c). Njegova kristalna struktura je prikazana na slici 2.6. Zbog svoje visoke kapacitivnosti prepoznat je kao pogodan katodni materijal za litijum jonske baterije (Chung i Sohn, 2002, Wang i dr., 2012). Nanočestice i kompoziti CuS mogu da se koriste za organske solarne ćelije (Li i dr., 2014), kao fotokatalizatori (Li i dr., 2010, Andronic i dr., 2011, Basu i dr., 2010, Xu i dr., 2015, Gao i dr., 2017), a imaju i

potencijal za dobijanja savitljivih LC (liquid crystal) displeja (Liu i dr., 2017) i za tretman ćelija raka (Shamraiz i dr., 2016). Ruda kovelina može da sadrži veće količine zlata (Tagirov i dr., 2016), zbog čega je rastvaranje kovelina značajno ne samo za dobijanje bakra već i za dobijanje zlata.



Slika 2.6. Kristalna rešetka kovelina

3. RASTVARANJE SULFIDNIH MINERALA - PREGLED

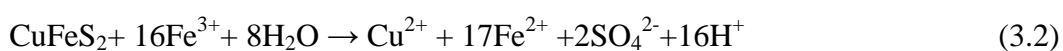
Oksidacija sulfidnih minerala može biti hemijska, elektrohemijska, biološka i kombinovana, a postupci koji se primenjuju za oksidaciju sulfidnih minerala i dobijanje metala su pirometalurški, hidrometalurški i biohidrometalurški. Iz ekoloških razloga sve veću primenu nalaze hidrometalurški i biohidrometalurški postupci u odnosu na pirometalurške.

3.1. HEMIJSKO I ELEKTROHEMIJSKO RASTVARANJE SULFIDNIH MINERALA

Oksidativno rastvaranje-luženje bakra u sulfidnim rudnim ležištima u prirodi se dešava spontano.

Rastvaranje sulfida je egzotermna reakcija. Za bilo koju reakciju oksidacije sulfida koja uključuje molekularni kiseonik, bez obzira da li se proces oksidacije odvija do elementalnog sumpora ili sulfata, nastaje reakciona toplota reda 100kJ po mol-u razmenjenih elektrona (Tabela 2) (Petersen i Dixon, 2002). Prema brzini oksidacije sulfidni minerali bakra se mogu rangirati na sledeći način: halkozin (Cu_2S) > tenantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) > energit (Cu_3AsS_4) > bornit (Cu_5FeS_4) > kovelin (CuS) > halkopirit (CuFeS_2) (Fullston i dr., 1999).

Hemijsko rastvaranje-hemijsko luženje minerala bakra sa Fe(III)-sulfatom se prvi put pominje 1752. u Río Tintu (Španija). Gomila minerala je kvašena rastvorom Fe (III)-sulfata, a bakar je zatim dobijan cemenetacijom sa gvožđem (Cordoba, 2008). Halkopirit se u prisustvu Fe (III) jona rastvara prema sledećim reakcijama (Crundwell, 2015).

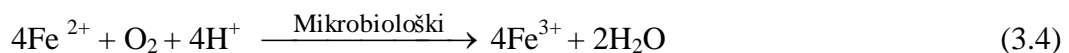
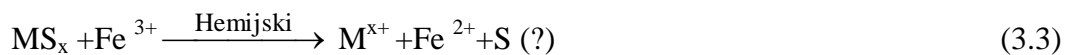


Osim rastvora sulfata, za luženje mogu da se koriste, hloridni (Dutrizac, 1990, Turkmen i Kaya, 2009, Velásquez-Yévenes i dr., 2010), sulfat/hloridni (Peacey, 2004, Veloso i dr., 2016) i drugi rastvori (Watling, 2013). Dodavanje vodonik-peroksida u sumpornu kiselinu pospešuje oksidaciju halkopirita (Antonijević i dr., 1997) i pirita (Antonijević i dr., 2004).

Tabela 2. Reakciona toplota za neke reakcije oksidacije sulfida (Petersen i Dixon, 2002)

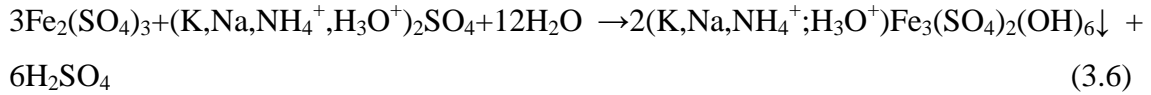
Ukupna reakcija oksidacije	ΔH^0 (kJ/mol)
Oksidacija halkopirita do elementalnog sumpora (pet elektrona):	-508
$\text{CuFeS}_2 + 5/4\text{O}_2 + 5/2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{S}^0 + 5/2\text{H}_2\text{O}$	(-102/e ⁻)
Oksidacija halkopirita do sulfata (17 elektrona):	-1755
$\text{CuFeS}_2 + 17/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	(-103/e ⁻)
Oksidacija pirita do elementalnog sumpora (tri elektrona):	-306
$\text{FeS}_2 + 3/4\text{O}_2 + 3/2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{S}^0 + 3/2\text{H}_2\text{O}$	(-102/e ⁻)
Oksidacija pirita do sulfata (15 elektrona):	-1505
$\text{FeS}_2 + 15/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$	(-100/e ⁻)
Oksidacija elementalnog sumpora (šest elektrona):	-624
$\text{S}^0 + 3/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	(-104/e ⁻)

Za poboljšanje hemijskog luženja u rastvore za luženje se mogu dodavati i mikroorganizmi (Bosecker, 1997, Sand i dr., 2001, Watling, 2006). Ako se dodaju mikroorganizmi nakon kiselinskog ili oksidacionog Fe (III) rastvaranja minerala (jna 3.3), nastali Fe (II) joni i primarna sumporna jedinjenja (S (?)) su supstrati za rast mikroorganizama (jna 3.4 i jna 3.5) (Hansford i dr., 2001).



Efikasnost luženja zavisi od koncentracije Fe (II) / Fe (III) jona (Kawabe i dr., 2003, Córdoba i dr., 2008, Run-lan i dr., 2008, Yang i dr., 2018) veličina čestica (Antonijević i dr., 2007, Ghorbani i dr., 2011), temperature (Munoz i dr., 1979, Basson i dr., 2013, Baba i dr., 2017), pH (Antonijević i Bogdanović, 2004, Córdoba i dr., 2009, Li i dr., 2016), galvanskog efekta (Suzuki, 2001, Abraitis i dr., 2004, Ahmadi i dr., 2012), vrste mikroorganizama (Akcil i dr., 2007, Bo i dr., 2008, Gericke i dr., 2010) itd..

Na sobnoj temperaturi Fe (III) joni mogu da formiraju precipitate Fe(OH)₃ i geotit (FeOOH), a u prisustvu sulfata švertmanit (Fe₈O₈(OH)₆(SO₄)). U sulfatnoj sredini prisustvo katjona K⁺, N⁺, i /ili NH₄, omogućava formiranje jarozita (Debernardi i Carlesi, 2013):



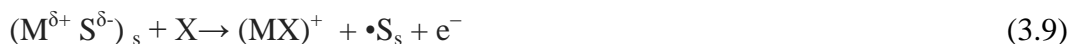
Sa ekonomskog stanovišta stvaranje precipitata gvožđa je korisno za odvajanja gvožđa iz rastvora koji je bogat bakrom (Klauber, 2001).

Sulfidni minerali kao poluprovodnički materijali u mešavini u električnom kontaktu pokazuju galvanske interakcije, što je čest slučaj u prirodnim rudama (Suzuki, 2001). Zbog galvanskih interakcija u prisustvu pirita povećava se rastvorljivost halkopirita (Abraitis i dr., 2004, Koleini i dr., 2011, Li i dr., 2015, Li i dr., 2017). Kod galvanskog spoja halkopirita i pirita, pirit sa većim potencijalom deluje kao katoda, a halkopirit sa nižim potencijalom se rastvara i postaje anoda (Suzuki, 2001):



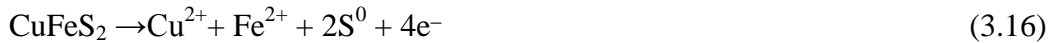
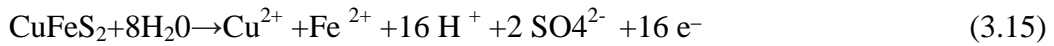
Za analizu korozije minerala (Niu i dr., 2014), kao i za analizu procesa biokorozije (Wang i dr., 2006) veoma su pogodne elektrohemijske metode.

Anodno rastvaranje minerala kao poluprovodnika se uopšteno može opisati sledećim reakcijama (Crundwell, 1988):

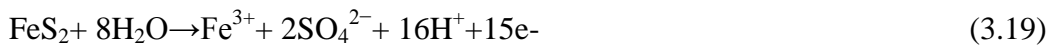


gde X i Y predstavljaju jonske vrste u rastvoru.

Za halkopirit je anodna reakcija opisana jednačinama (3.15) i (3.16) (Crundwell, 2015), a katodna jednačinama (3.17) ili (3.18) (Hiroyoshi i dr., 2004):



Kod pirita se anodno rastvaranje može predstaviti jednačinama (3.19) i (3.20) (Biegler i Swift, 1978), a katodna redukcija gvožđa ili kiseonika sa jednačinama (3.21) i (3.22) (Holmes i Crundwell, 2000):



Anodno rastvaranje kovelina se može predstaviti jednačinom (3.23) (Jurgeui 1987, Cheng i Lawson, 1991), a katodna redukcija jednačinom (3.24) (Cheng i Lawson, 1991):

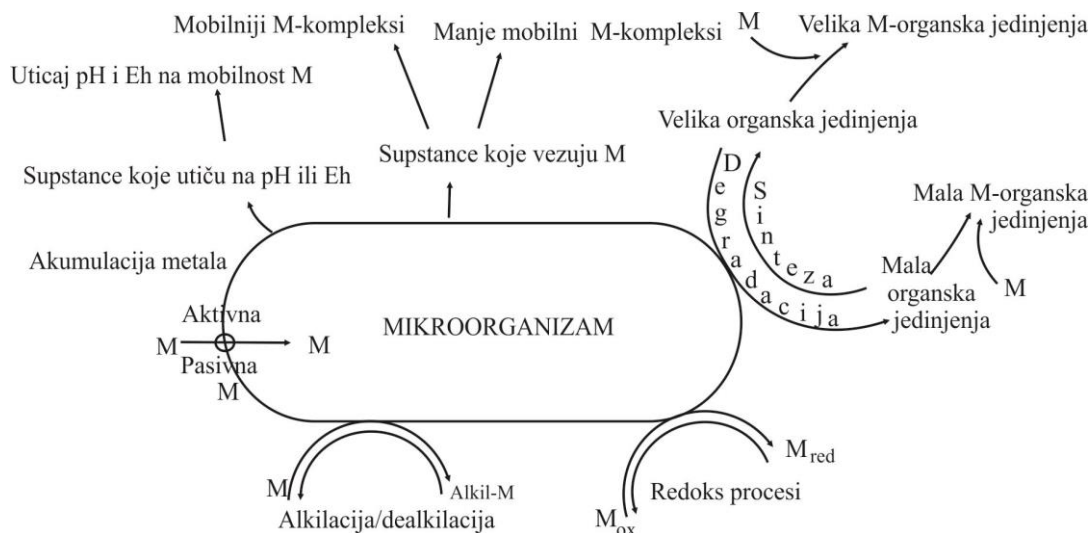


3.2. BIOLOŠKO RASTVARANJE SULFIDNIH MINERALA

Mikroorganizmi su neposredno uključeni u razne biogehemijske procese metala koji uslovljavaju mobilnost metala.

Utjecaji mikroorganizama na mobilnost metala su brojni i kompleksni, u rasponu od direktnih procesa, kao transformacija metala i intracelularno usvajanje, do više indirektnog uticaja preko proizvodnje supstanci koje putem kompleksiranja, čine metal manje ili više mobilnim (Slika 3.1) (Ledin i Pedersen, 1996). Redoks reakcije mogu mobilisati ili imobilisati metale u zavisnosti od vrste metala koji su izloženi delovanju mikroorganizama. Ravnoteža između mobilizacije i imobilizacija varira u zavisnosti od mikroorganizama koji su uključeni, njihovog okruženja i fizičkih uslova (Gadd, 2004).

Metaboličke aktivnosti mikroorganizama pospešuju rastvaranje sulfidnih minerala i nastajanje većih količina kiselih rudničkih voda (acide mine drainage-AMD). Pored toga što mikroorganizmi pospešuju nastajanje AMD-a oni mogu da izazivaju koroziju metala (Maluckov, 2012a, Maluckov, 2012b, Maluckov, 2013) tzv. mikrobiološki izazvanu koroziju (microbiologically induced corrosion-MIC). Iako su



Slika 3.1. Glavni načini kojima mikroorganizmi mogu uticati na mobilnost metala. M- vrste metala (Ledin i Pedersen, 1996)

ovo štetne posledice metaboličkih aktivnosti mikroorganizama po industrijska postrojenja i životnu sredinu, iste su poželjne za industrijsko dobijanje metala biohidrometalurškim procesima-bioluženjem (Olson 2003, Rawlings i dr., 2004, Clark 2006., Pradhan 2008, Maluckov, 2012c) i za biooksidacioni predtretman za rastvaranje sulfida kod dobijanja zlata (Maluckov, 2014, Maluckov, 2015a). Vrvic, 1991 je ukazao na mogućnost bioluženja rude iz borskih nalazišta. Međutim, iako su se u svetu postupci bioluženja ekonomski potvrdili u praksi (Rawlings i dr., 2003, Batty i Rorke, 2006), bioluženje u industrijskim razmerama još uvek nije uvedeno u Republici Srbiji. Oksido-redukcionim mikrobiološkim procesima u kojima se rastvoreni metal pretvara u nerastvorljiv proizvod se mogu koristiti za bioremedijaciju nastalih AMD-a (Lu i dr.2011, Natarjan 2008, Jameson i dr., 2010).

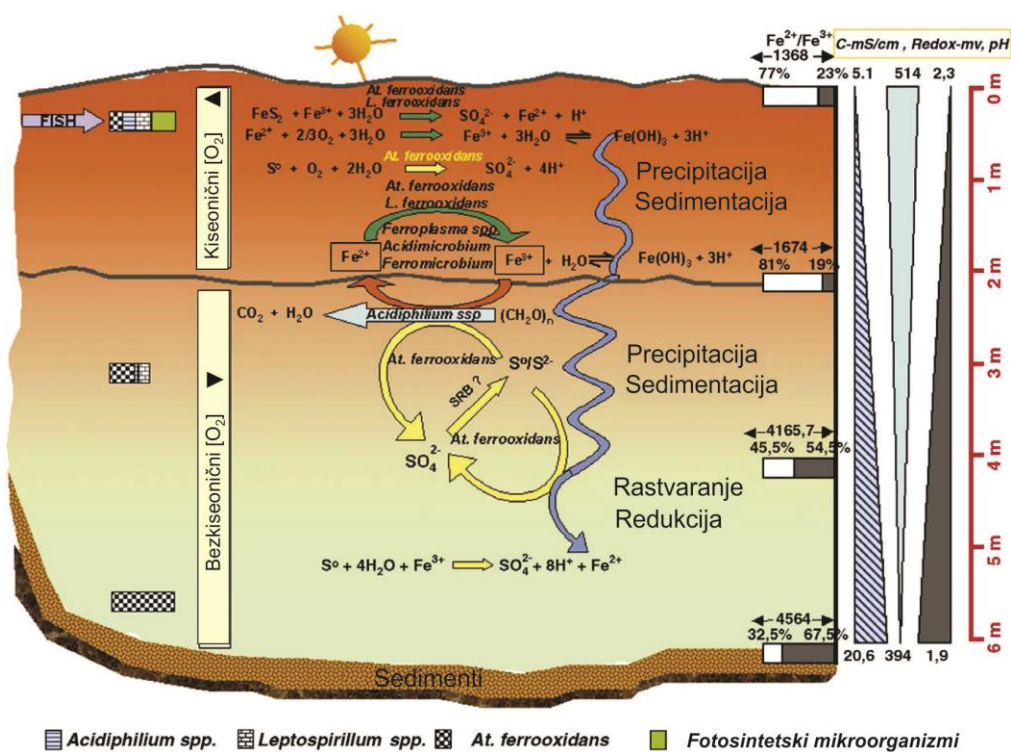
Mikroorganizmi mogu da se koriste za luženje metala iz ruda, koncentrata i otpadnog materijala iz rudarsko-metalurških operacija, ali takođe i za remedijaciju

rudarskih kiselih drenaža. Pored ekonomski isplativog dobijanja metala, ovim biopostupcima se smanjuje oslobađanje metala u životnu sredinu (Maluckov, 2017a, Maluckov, 2017b).

Acidithiobacillus grupa mikroorganizama

Za industrijske potrebe se mikroorganizmi izoluju iz njihovih prirodnih staništa.

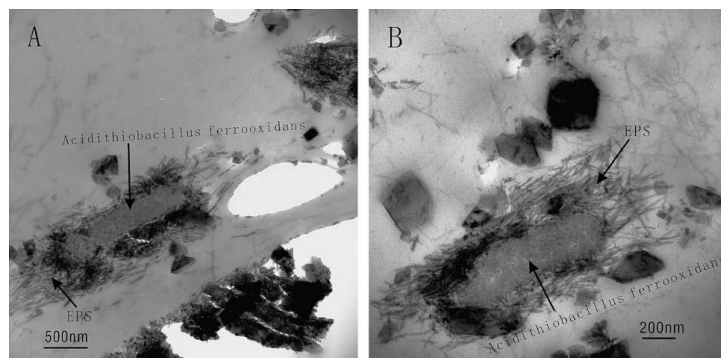
Iz prirodnih rudničkih staništa su izolovani ekstremofili-acidofili koji imaju optimalan rast na $\text{pH} \leq 3$ (Baker-Austin i Dopson 2007, Johnson, 2008). Na slici 3.2 su prikazane različite metaboličke aktivnosti detektovane na odlagalištu koje su bitne za biohidrometalurške procese.



Slika 3.2. Model sistema različitih hemolitotrofnih aktivnosti detektovane na brani koje su relevantne za biohidrometalurške postupke (Malki i dr., 2004).

Acidithiobacillus grupa mikroorganizama učestvuje u biorastvaranju bakra, cinka, gvožđa i arsena iz raznih ruda, rudničke jalovine i otpada (Natarjan, 2008). Najvažniju ulogu u razvoju industrijskog bakterijskog luženja je odigrala bakterija *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Mu-qing i dr., 2005, Brierley 2008b). Ova bakterija ima ključnu ulogu u mikrobiološkim zajednicama koje učestvuju u bakterijsko-hemijskim

procesima bioluzenja pod mezofilnim uslovima. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Slika 3.3) je acidofilna, hemolitoautotrofna, gram negativna bakterija, uključena u bioluzenje i nastajanje kisele rudničke drenaže (Quatrini i dr., 2006). *A. ferrooxidans* koristi Fe (II), H₂S, S⁰, redukovana sumporna neorganska jedinjenja i molekularni vodonik kao energetske izvore (An-na i dr., 2008). U aerobnim uslovima, oksiduje Fe (II) i/ili redukuje sumporna jedinjenja prisutna u rudama do Fe (III) i sumporne kiseline, respektivno (Quatrini i dr., 2006). Nastala sumporna kiselina snažno acidifikuje okruženje (An-na i dr., 2008).

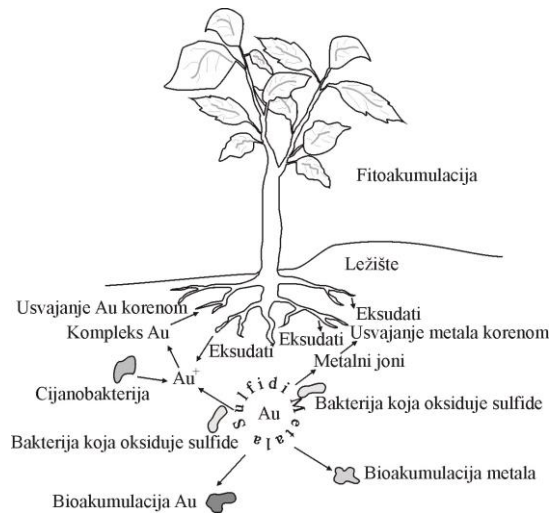


Slika 3.3. TEM (Transmission electron microscope) slika halkopirita nakon 39 dana biooksidacije (Lei i dr.,2009)

Ista biološka reakcija oksidacije Fe (II) bakterijom *A. ferrooxidans* ima pozitivnu primenu i u odsumporavanju uglja (Beškoski i dr., 2007, Jin-yan i dr., 2009) i u uklanjanju vodonik-sulfida iz gasovitih efluenata (Nemati i dr.,1998). Zbog tolerancije na metale (Orell i dr., 2010) i potencijalne apsorpcije metala (Saleem i dr., 2008) bioremedijacija (*in situ*) sa *A. ferrooxidans* može biti veoma efikasna za uklanjanje toksičnih metala iz zemljišta (Mathiyazhagan i Natarajan , 2011, Keun-Young i dr., 2011, Hyun-A i dr., 2012) i za bioasistirano fitorudarstvo (Maluckov, 2015b). Takođe, *A. ferrooxidans* može da se koristi za predtretman AMD-a (Sandström i Mattsson, 2001) kao i tretman čvrstog otpada i nusprodukata iz različitih industrija koji sadrže metale (Lee i Pandey, 2012).

Mikroorganizmi koji mogu da rastvaraju sulfide povećavaju dostupnost metala biljkama za usvajanje. Na slici 3.4 je šematski prikazan process kruženje metala u rudničkom okruženju. Ukoliko se dobro osmisli naizmenična upotreba

mikroorganizama i biljaka hiperakumulatora može se postići efikasno ekonomično dobijanje zlata na ekološki prihvatljiv način (Maluckov, 2015b).



Slika 3.4. Kruženje metala u rudničkom okruženju (Maluckov, 2015b)

Na slici 3.5 je dat predlog postupka za dobijanje metala naizmeničnom primenom mikroorganizama i biljaka zasnovan na procesu kruženja metala u rudničkom okruženju.



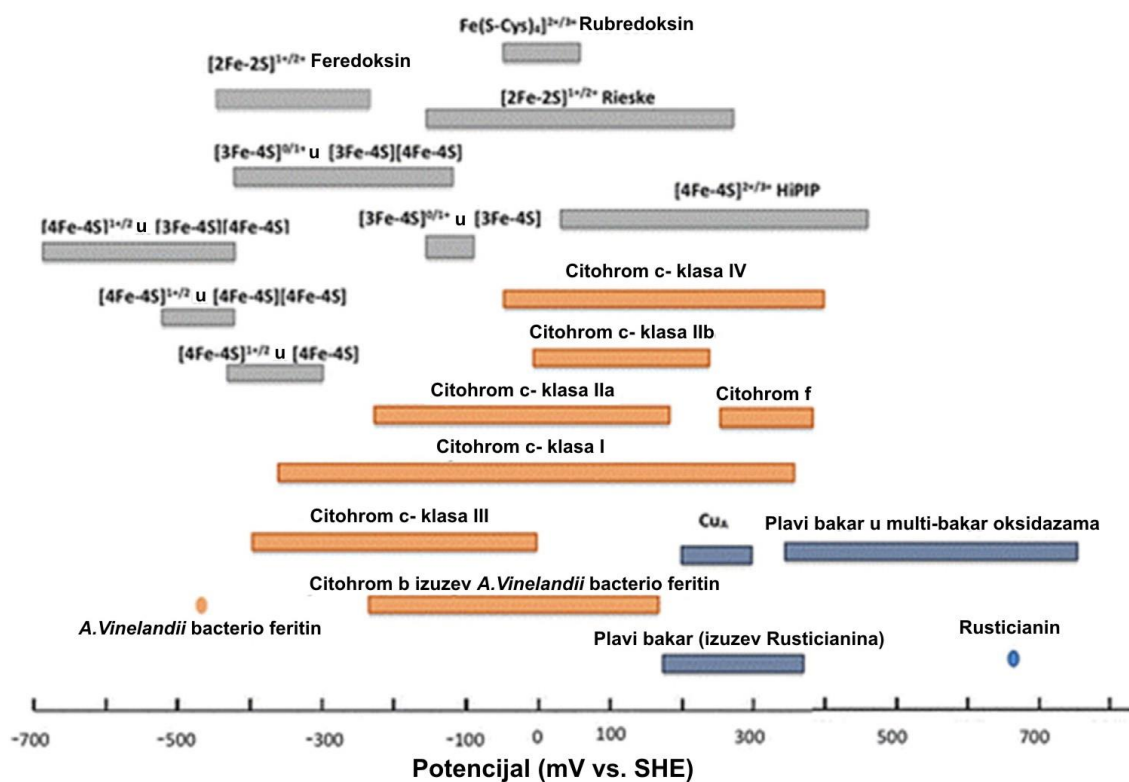
Slika 3.5. Predloženi postupak za dobijanje metala (Maluckov, 2015b).

Rusticianin

Bakterije imaju transportne sisteme za usvajanje potrebnih hranljivih materija, za održavanje njihove koncentracije unutar ćelije uravnoteženjem potreba i toksičnosti kao i za detoksikaciju ili otklanjanje čisto toksičnih elemenata (Umrانيا, 2006).

Iako je većina jona metala redoks aktivna, mali broj njih učestvuje u prenosu elektrona u biološkim procesima (Liu i dr., 2014). U oksido-redukcionim enzimskim reakcijama najčešće učestvuju gvožđe, bakar i mangan (Riordan, 1997).

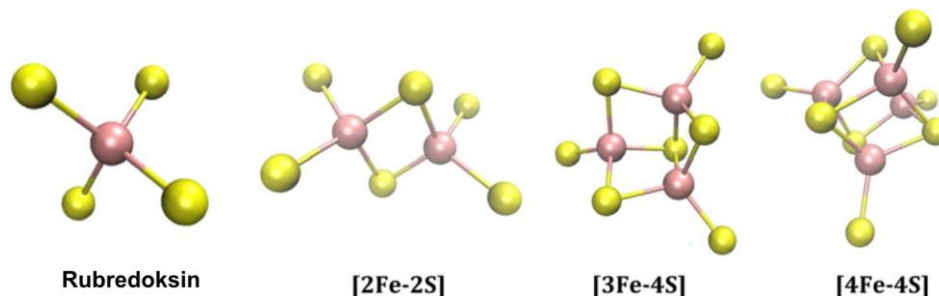
Citohromi (sadrže hem grupe), gvožđe-sumporni proteini i plavi bakar proteini su tri grupe proteina koji sadrže metal i učestvuju u prenosu elektrona (Holm i dr., 1996). Redoks centri u ovim proteinima pokrivaju čitav niz redoks potencijala u biologiji (Slika 3.6) (Liu i dr., 2014).



Slika 3.6. Vrednosti redoks potencijala redoks centara u procesima prenosa elektrona (Liu i dr., 2014)

U biološkim sistemima, gvožđe/sumporni centri igraju značajnu ulogu u mnogim gvožđe sumpor redoks proteinima. U gvožđe sumpornim centrima gvožđe

gradi komplekse sa sumporom na različite načine (Slika 3.7) i u njima gvožđe može biti podvrgnuto cikličnoj oksidaciji između Fe (II) i Fe (III) stanja (Abd El -Halim i dr., 1995).

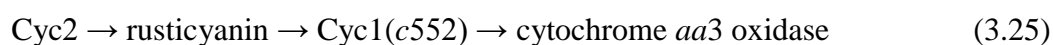


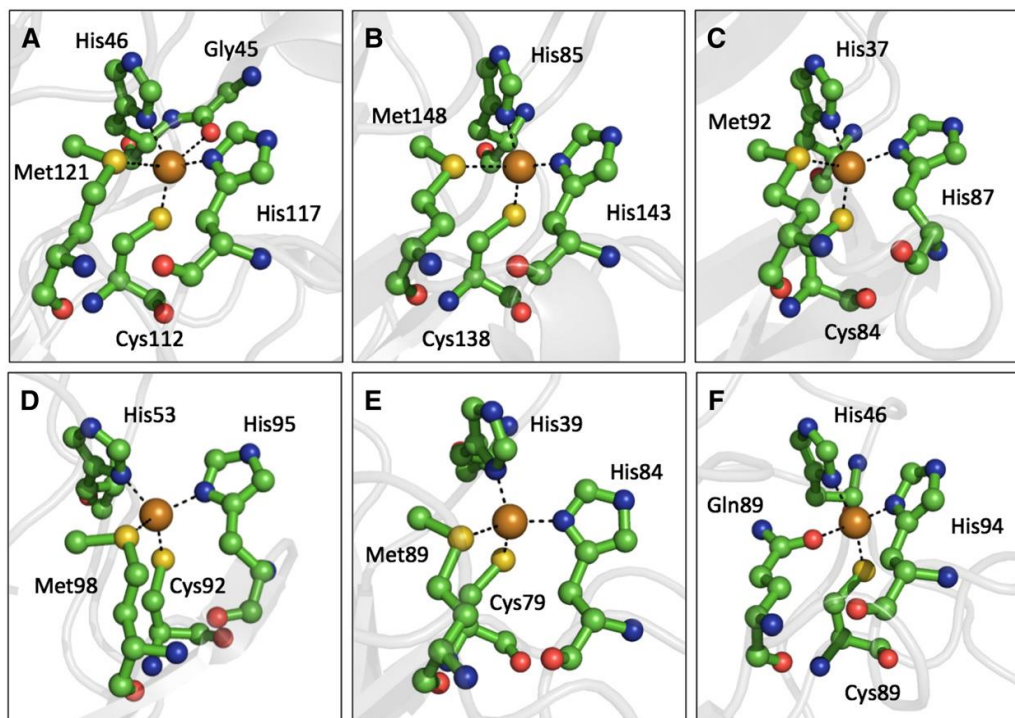
Slika 3.7. Modeli FeS klastera (Hosseinzadeh i Lu, 2016)

Biološki bakar je koordiniran uglavnom samo sa tri vrste liganda, sa histidinom, cisteinom i metioninom, uz naravno neke izuzetke (Rubino i Franz, 2012). Vezani sumpor za metalne centre enzima daje specifična svojstva bakarnim enzimima. Sumporni atomi iz tiolata, tioetara ili ređe disulfida, ili neorganski sumpor deluju kao donori liganda u različitim kompleksima bakra (Belle i dr., 2005).

U prisustvu gvožđa, sumpora i tiosulfata, gvožđe-oksidirajuća bakterija *A. ferrooxidans* sintetiše rusticianin, što ukazuje na njegovu ulogu u njihovom metabolizmu (Bengrine i dr.,1998). Rusticianin ne spada u prave enzime, već je samo intermedijerni prenosnik elektrona (Petronijević, 2000). Predstavlja plavi protein bakra tipa I (Slika 3.8) i smatra se jednim od najznačajnijih proteina za procese oksidacije Fe (II) (Nunzi i dr.,1993, Rawlings i Kusano 1994, Blake II i dr.,2001, Zeng i dr.,2007, Sharma i dr., 2012). Proteini bakra mogu da se dodaju bakterijama ili da se sami koriste kao biološki agensi za poboljšanje bioluženja ruda (Patent WO2014107394 A1).

Rusticianin je rastvorljiv u vodi (Blake II i dr.,1991). U njemu je bakar vezan za po jedan molekul cisteina i metionina preko atoma sumpora i dva molekula histidina preko atoma azota iz imidazolnog prstena (Slika 3.8B). Katalitička oksidacija gvožđa u kojoj učestvuje rusticianin je višestepena, a pretpostavljen je sledeći respiratorni transportni lanac elektrona iz Fe (II) na kiseonik (Kanao i dr., 2007, Quatrini i dr., 2009):





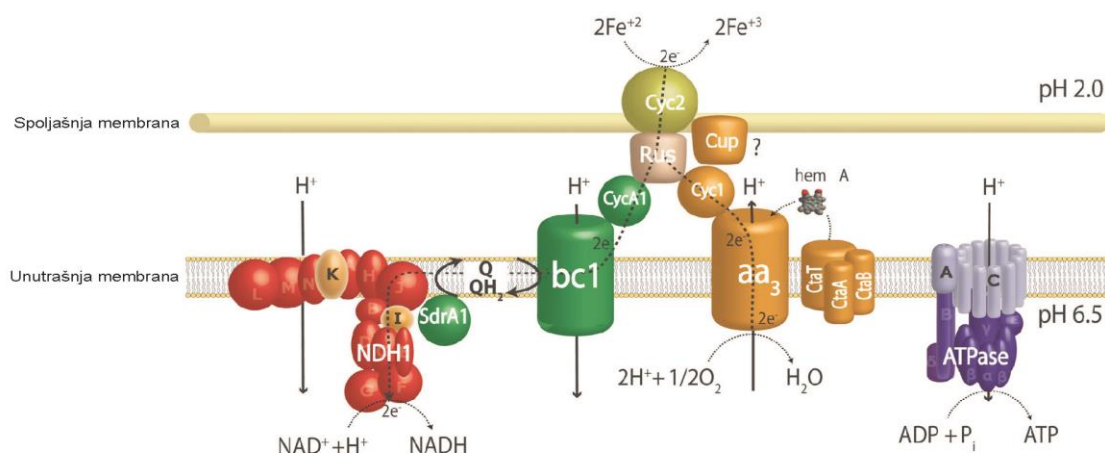
Slika 3.8. Koordinacija bakra u reprezentativnim plavim proteinima bakra u njihovim oksidovanim formama. (A) *P. aeruginosa* azurin; (B) *T. ferrooxidans* rusticianin; (C) *P. nigra* plastocianin; (D) *P. Denitrificans* amicianin; (E) *C. sativus* cucumber osnovni protein; (F) *C. sativus* stelacianin. Sfere označavaju ugljenik (zeleno), kiseonik (crveno), azot (plavo) i bakar (žuto-mrko). Tercijarnu strukturu proteina prikazuju delimično vidljive sive trake (Warren i dr., 2012)

Na slici 3.9 se vidi da rusticianin prihvata elektrone od citohroma Cyc2 i predaje ih citohromu Cyc1 (završavajući redukcijom kiseonika) ili citohromu CycA1 (završavajući redukcijom NAD^+).

Spektroskopska i redoks svojstva plavih proteina bakra veoma zavise od geometrijskog rasporeda liganada oko Cu centra koji se može nalaziti u stanjima Cu (II) i Cu (I) (Waren i dr., 2012). Bakar-His interakcija je slična u svim plavim proteinima bakra, a Cu-Cys i Cu-Met interakcije mogu biti određene proteinom savijenim oko metala (Donaire i dr., 2002).

Proteini bakra tipa I imaju intezivnu plavu boju koja potiče od prenosa naelektrisanja sa $-\text{SH}$ liganda na Cu (II) (Petronijević, 2000). Optički spektar

rusticianina u oksidovanom obliku ima maksimum apsorpcije na 600 nm i dva manja pika na 445 nm i 740 nm (Blake II i Shute, 1987, Ida i dr., 2003). Bakar (II) formira stabilne komplekse sa amino-kiselinama helatiranjem (Hakimi i Aliabadi, 2012). Međutim, iako su jednostavni Cu (II) kompleksi, poput $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ takođe plavi, intenzitet apsorpcije na 600 nm je oko 100 puta manji nego kod plavog proteina bakra. Potencijal redukcionog para $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ u plavom proteinu bakra je obično +0.3 do +0.5 V, a u vodenom $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ paru +0.15 V (Chemistry LibreTex).



Slika 3.9. Šematski prikaz enzima i elektron transpornih proteina koji su uključeni u oksidaciju Fe (II) (Quatrini i dr., 2009)

Histidin je prema IUPAC-u 2-amino-3-(1*H*-imidazol-4-il) propanoinska kiselina (IUPAC, 1984). Spada u grupu amino-kiselina koje imaju pozitivno naelektrisan bočni lanac (Barth, 2000), polarne su i bazne (Milošev i dr., 2013). Kao hetero atom sadrži azot.

Metionin je prema IUPAC-u 2-amino-4-(metiltio) butanska kiselina (IUPAC, 1984). Spada u grupu alifatičnih, nepolarnih, neutralnih amino-kiselina koje imaju za heteroatom sumpor (Milošev i dr., 2013).

Cistein je po IUPAC-u 2-amino-3-merkaptopropanska kiselina (IUPAC, 1984). Spada u grupu amino-kiselina koje imaju alifatični bočni lanac i tiol grupu (Barth, 2000), nepolarne su i neutralne (Milošev i dr., 2013). Sadrži sumpor kao hetero atom.

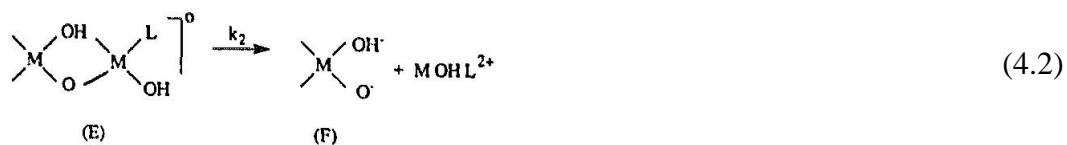
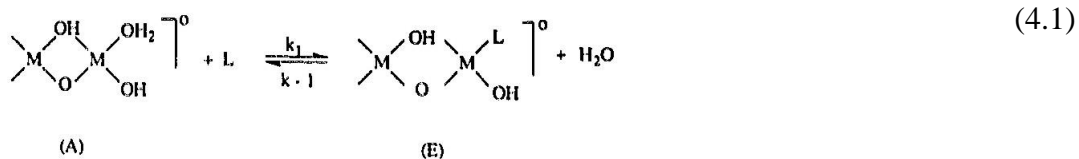
U biološkim sistemima, cistein kombinuje katalitičku aktivnost sa intenzivnom redoks hemijom i jedinstvenim metal vezujućim svojstvima (Giles i dr., 2003). Za razliku od bilo koje druge amino kiseline, cistein tzv. „redoks kameleon“ može da učestvuje u nekoliko različitih redoks puteva, uključujući i razmenu i radikalne reakcije, kao i atom-, elektron- i hidrid- transportne reakcije (Jacob i dr., 2003).

Metionin je inicirajuća amino-kiselina u sintezi praktično svih eukariotskih proteina, a cistein svojom sposobnošću da formira disulfidne veze igra ključnu ulogu u strukturi proteina (Brosnan i Brosnan, 2006).

U prisustvu liganada nastaje ligand-promovisano rastvaranje metala (Slika 4.3) koje se sastoji iz brze adsorpcije liganda (jna 4.1), sporog oslobađanja metal-ligand kompleksa (jna 4.2) i brze regeneracije površine (jna 4.3) (Osseo-Assare, 1992). Adsorpcija organskog molekula zavisi od prirode metala, elektrolita i samog organskog molekula. Adsorpcija organskog molekula u zavisnosti od njegove koncentracije prikazana je na slici 4.4.

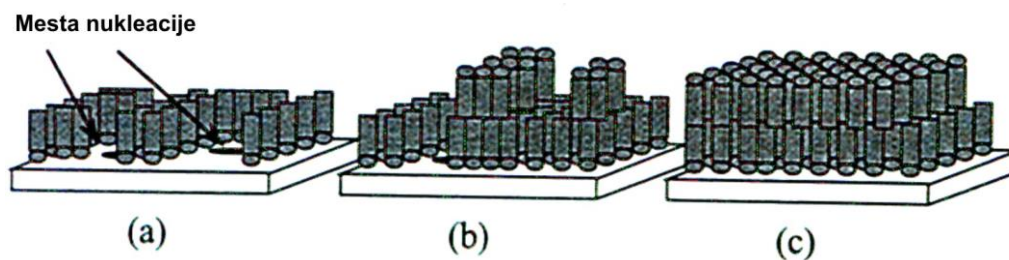
Halkopirit, pirit i kovelin sadrže gvožđe i bakar i zbog toga je urađen literaturni pregled kako ispitivane amino-kiseline utiču na bakar i gvožđe, kao i njihove legure i minerale.

Amino-kiseline su dosta ispitivane u cilju njihovog korišćenja kao zelenih inhibitora korozije metala i njihovih legura (Matos i dr., 2004, Barouni i dr., 2008, Amin i dr., 2010, Saifi i dr., 2010, Abdel Ghanyl, 2011, Gowri i dr., 2012, Petrović i dr., 2012, Abdel Rahman i dr., 2012, Aouniti i dr., 2013, Radovanović i dr., 2013, Milošev i dr., 2013, Sahaya Raja i dr., 2014, Medić i dr., 2015, El Ibrahim i dr., 2017).



Slika 4.3 Ligand-promovisano rastvaranje (Osseo-Assare, 1992)

Međutim, u zavisnosti od tipa kiseline i od sredine, amino-kiseline mogu biti i aktivatori korozije metala i njihovih legura (Silva i dr., 2006, Barouni i dr., 2008, Milošev i dr., 2013).



Slika 4.4. Šeme adsorpcije organskih dodataka: a) Niska koncentracija; b) Srednja koncentracija; c) Visoka koncentracija (Fouda i dr., 2013)

Elektrohemijska ispitivanja uticaja histidina na metale i legure su pokazala da histidin deluje kao inhibitor rastvaranja ugljeničnog čelika u slabo kiselim rastvorima (Bobina i dr., 2013), a bakra u $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (Zhang i dr., 2010). Histidin je derivat imidazola, a imidazol i derivati imidazola su se pokazali kao efikasni inhibitori gvožđa i čelika (Mendes i dr., 2012, Moreira i dr., 2014, Mahdavian i dr., 2015).

Elektrohemijska ispitivanja uticaja metionina na metale i legure su pokazala da metionin funkcioniše kao inhibitor korozije mekog čelika u $5 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ H₂SO₄ rastvoru (Oguzie i Wang, 2007) i čistog gvožđa u limunskoj kiselini (Zerfaoui i dr., 2004). Dodavanje metionina u rastvor $5 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ HCl pokazuje ograničena inhibitorna svojstva na koroziju bakra (Zhang i dr., 2009). Metionin i cistein su bolji inhibitori mekog čelika od histidina u $1 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ H₂SO₄ (Parveen i Mobin, 2013). Takođe metionin je efikasniji inhibitor gvožđa od cisteina u 1 mol L⁻¹ HCl (Auonti i dr., 2013).

Elektrohemijska ispitivanja uticaja cisteina na metale i legure su pokazala da cistein može biti dobar inhibitor nastajanja korozije bakra u: 1 mol L⁻¹ HNO₃ (Barouni i dr., 2008), $5 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ Na₂SO₄ (Petrović i dr., 2012), $5 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ HCl (Milošev i dr., 2013), 8 mol L⁻¹ H₃PO₄ (Abdel Rahman i dr., 2012), 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Matos i dr., 2004) itd.. Takođe inhibira rastvaranje gvožđa (Amin i dr., 2010) u 1 mol L⁻¹ HCl, i mekog čelika u $5 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ H₂SO₄ (Ozcan i dr., 2008) i $1 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ HCl (Eddy i dr., 2011), ali pospešuje rastvaranje nerđajućeg čelika u 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Silva i dr., 2006). Cistein bolje od metionina inhibira koroziju bakra u $5 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ HCl (Milošev i dr., 2013), gvožđa u 1 mol L⁻¹ HCl (Amin i dr., 2010) i mekog gvožđa u 5% H₂NSO₃H (Morad, 2008).

Najviše je ispitivan uticaj rastvaranja minerala u sulfatnoj i hloridnoj sredini zbog uspešne komercijalne primene. Uticaj dodavanja amino-kiselina na rastvaranje sulfidnih minerala je slabo ispitivan.

Postoje različiti stavovi o nastajanju međuproizvoda za vreme rastvaranja sulfidnih minerala. Smatra se da je nastajanje elementalnog sumpora (Dreisinger, 2006, Klauber i dr., 2001), kovelina (Almeida i dr., 2016), bornita, gvožđe deficitarnih sulfida (Majuste i dr., 2012), disulfida, polusulfida (Wu i dr., 2015), metal deficitarnih sulfida (Ghahremaninezhad i dr., 2013, Wu i dr., 2015, Yang i dr., 2015) nestehiometrijskih polusulfida (Nava i González, 2006) i jarozita (Nava i González, 2006) odgovorno za pasivizaciju površine halkopirita i sporo rastvaranje bakra. Kod pirita uzrok pasivnosti su elementalni sumpor, polisulfidni intermedijeri (Liu i dr., 2011) i gvožđe oksihidroksidne vrste (Tu i dr., 2017), a kod kovelina elementalni sumpor (Ghali i dr., 1981) stabilni nestehiometrijski bakar-oksidi ili hidroksidi (Hillrichs i Bertram, 1983). Prema Safarzadeh i dr., 2012, brzina osidacije kovelina je veća nego pirita i halkopirita,

a promena pH minimalno utiče na oksidaciju pirita i halkopirita u $2 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ Na₂SO₄.

Ispitivanja su pokazala da dodavanje leucina u sumpornu kiselinu povećava rastvaranje bakra, a smanjuje rastvaranje gvožđa iz halkopirita (Maluckov i dr., 2016). Kada se cistein dodaje u sumpornu kiselinu bez prisustva Fe (III)-sulfata onda deluje inhibitorno na rastvaranje halkopirita, a ako je prisutan i Fe (III)- sulfat onda pospešuje rastvaranje halkopirita (Olvera i dr., 2017). Dodavanje cisteina može pospešiti oksidaciju pirita (Rojas-Chapana i Tributsch, 2001, Rojas-Chapana i Tributsch, 2000, Tributsch i Rojas-Chapana, 2000, Wang i dr., 2010). Dodavanje manjih koncentracija cisteina pospešuje, a veće koncentracije inhibiraju bioluženje pirita (Rojas-Chapana i Tributsch, 2000, Hu i dr., 2004). Dodavanje određenih količina cisteina pospešuje bioluženje Ni-Cu sulfida (Zhi-guo i dr., 2011), a inhibira bioluženje marmatita (Zhiguo i dr., 2009). Dodavanje metionina inhibira bioluženje pirita (Hu i dr., 2004). Dodavanje histidina prvih nekoliko dana pospešuje, a kasnije inhibira bioluženje halkopirita (Ghosh i dr., 2012).

4.1 CILJEVI RADA

Na osnovu pregledane literature je primećeno da do sada nisu vršena ispitivanja uticaja amino-kiselina koje ulaze u sastav amino-kiselinske sekvence rusticianina na rastvaranje sulfidnih minerala. Iz tog razloga je u disertaciji ispitivan pojedinačan uticaj amino-kiselina cisteina, metionina i histidina, kao i njihove mešavine na rastvaranje pirita, halkopirita i kovelina. Ispitivan je uticaj njihove mešavine u molskom odnosu Cys:Met:His/1:1:2 kakav je prisutan u rusticianinu, a za poređenje je ispitivan i uticaj mešavine amino-kiselina u molskom odnosu Cys:Met:His/1:1:1. U tom cilju su izvršena sledeća ispitivanja:

- Rendgenska analiza mineralnog sastava polaznih ispitivanih polikristalnih uzoraka.
- Elektrohemijska ispitivanja.
- Hemijska analiza rastvora nakon elektrohemijskih tretiranja minerala u njima.
- Hemijska analiza polaznih uzoraka ispitivanih minerala.
- Luženje sprašenih minerala.
- Merenje pH vrednosti tokom luženja sprašenih minerala.

- Hemijska analiza filtriranih rastvora nakon luženja sprašenih minerala.
- Snimanje apsorpcionih spektara filtriranih rastvora nakon luženja sprašenih minerala.
- Luženje zakovica od bakra i gvožđa u rastvorima amino-kiselina.
- Hemijska analiza rastvora nakon luženja zakovica.

5. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

5.1 MATERIJAL

Elektrohemijska ispitivanja su urađena sa elektrodama nepravilnim od minerala. Komad prirodnog minerala je poliran metalografskim postupkom koji obuhvata brušenje na silikon karbidnom papiru, ispiranje vodom i alkoholom. Na kraju je ispoliran glicicom i odabrana najbolja površina kao radna. Ispolirani uzorak je spojen srebrnim lepkom za bakarnu žicu, a zatim zatopljen sa materijalom na bazi metilmetakrilata. Radna površina je mehanički polirana silikon karbidnim papirom i glicicom (Al_2O_3), a zatim je elektroda ispirana destilovanom vodom i sušena.

Ispitivani rastvori su pripremani tako što je izmerena odgovarajuća količina amino-kiseline direktno dodavana u 10^{-2} mol L^{-1} H_2SO_4 , da bi se dobio 10^{-2} mol L^{-1} rastvor amino-kiseline koji je kasnije razblaživan da se dobije serija rastvora koncentracije 10^{-3} mol L^{-1} ; 10^{-4} mol L^{-1} ; 10^{-5} mol L^{-1} ; 10^{-6} mol L^{-1} .

Kod rastvora sa mešavinom svih amino-kiselina početni rastvori su dobijani rastvaranjem 10^{-2} mol Cys, 10^{-2} mol Met i 10^{-2} mol His za rastvor Cys:Met:His/1:1:1, odnosno 10^{-2} mol Cys, 10^{-2} mol Met i $2 \cdot 10^{-2}$ mol His za rastvor Cys:Met:His/1:1:2 u 10^{-2} mol L^{-1} H_2SO_4 u balonu od 1 L. Početni rastvor mešavine amino-kiselina je označen sa I, a naredni rastvori dobijeni razblaživanjem početnog rastvora su označavani od II-V sa porastom razblaženja. Sumporna kiselina bez amino-kiselina je označavana sa VI. Rastvori za stajanje zakovica u njima su pravljani na isti način: za 2His rastvarano je $2 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} His, za Cys:His/1:2 rastvarano je 10^{-2} mol Cys i $2 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} His, za Met:His/1:2 rastvarano je 10^{-2} mol Met i $2 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} His i za Cys:Met/1:1 10^{-2} rastvarano je 10^{-2} mol Cys i 10^{-2} mol Met u 10^{-2} mol L^{-1} H_2SO_4 u balonu od 1L.

Materijal koji je korišćen:

- Čist pirit iz Bugarske. Od njega je napravljena elektroda radne površine 0.66 cm^2 .
- Čist kovelin iz borskog nalazišta. Od njega je napravljena elektroda radne površine 0.48 cm^2 .
- Mešoviti halkopirit-piritni uzorak sa visokim sadržajem halkopirita (uzorak I) iz borskog nalazišta. Od njega je napravljena elektroda radne površine 0.5 cm^2 .

- Mešoviti halkopirit-piritni uzorak sa niskim sadržajem halkopirita (uzorak II) iz borskog nalazišta. Od njega je napravljena elektroda radne površine 1 cm^2 .
- Prašak Simgal[®]-R, Galenika, Beograd.
- Tečnost Simgal[®], Galenika, Beograd.
- Srebrni lepak, Kemo – electronic, Geestland.
- Papir za brušenje, Smirdex[®], Greece.
- Bakarna žica $\varnothing 1.38\text{mm}$, Grand D Inženjering, Bor.
- Al_2O_3 , MICROPOLISH ALUMINA A, No 40-6305-008/016/080, Buehler, USA
- Cistein No 1028380025, Merck KGaA, Germany.
- Metionin, M5308, Sigma -Aldrich, Japan.
- Histidin, H6034, Sigma -Aldrich, USA.
- Pufer, standardni rastvor pH 4.00, Alfa Panon, Novi Sad.
- H_2SO_4 , Zorka Pharma-Hemija, Šabac.
- Zakovice od gvožđa 3x6, zakovice od bakra 3x6, Koveks, Užice.

5.2 ELEKTROHEMIJSKA MERENJA

Elektrohemijska merenja su rađena u sistemu sa tri elektrode: radne elektrode od prirodnog minerala, referentne zasićene Kalomelove elektrode (SCE) i pomoćne elektrode od platine. Aparatura za merenje je sastavljena od potencijostata i polarografskog analizatora direktno povezanog za kompjuter preko AD kartice.

Primenjene su sledeće elektrohemijske metode: potencijal otvorenog kola, ciklična voltometrija i linearna voltometrija.

Potencijal otvorenog kola se koristi za određivanje korozionog potencijala. Parametar koji se kod merenja zadaje je vreme trajanja, a dobija se grafički prikaz E (V) $= f(t)$ (Stević i Rajčić-Vujasinović, 2007).

Ciklična voltometrija je pogodna za brzo određivanje redoks potencijala elektroaktivne vrste i procenu uticaja sredine na redoks procese (Wang, 2006). Kod ciklične voltetrije se zadaju merni opseg struje, brzina promene potencijala, početne i krajnje vrednosti potencijala, a dobija se grafički prikaz $I = f(E)$ (Stević i Rajčić-Vujasinović, 2007).

Potenciodinamička voltometrija tzv. linearna voltometrija se koristi za dobijanje kinetičkih korozionih parametara: koroziona gustina struje (j_{corr}), anodni (b_a) i

katodni (-b_c) Tafelov nagib. Kinetički korozioni parametri se izračunavaju linearizacijom Tafelovih regiona anodne i katodne krive. Kod potenciodinamičke voltometrije merenja kreću od korozionog potencijala utvrđenog metodom merenja potencijala otvorenog kola i zadaje se krajnja vrednost potencijala, a dobija se grafički prikaz $j = f(E)$ (Wang, 2006). Na osnovu promene korozione gustine struje moguće je izračunati uticaj organskog molekula na rastvaranje prema formuli (Auonti i dr., 2013):

$$\%IE = [(j_{\text{corr}}^{\circ} - j_{\text{corr}}) / j_{\text{corr}}^{\circ}] \times 100, \quad (5.1)$$

gde je j_{corr}° koroziona gustina struje bez inhibitora, a j_{corr} koroziona gustina struje sa inhibitorom.

Ukoliko su vrednosti inhibitornog efekta (IE) pozitivne, organski molekul ima inhibitorni efekat, a ukoliko su negativne onda organski molekul pospešuje rastvaranje.

Potencijal otvorenog kola je meren 15min, a zatim su ciklični voltamogrami određivani od potencijala otvorenog kola do 1 V (SCE) u anodnom pravcu, a potenciodinamičke krive do 1 V (SCE) u anodnom pravcu i -1 V (SCE) u katodnom pravcu. Ciklična voltometrija je vršena pri promeni brzine od 1 mVs⁻¹, 5 mVs⁻¹, 10 mVs⁻¹ i 20 mVs⁻¹, a linearna voltometrija na 1 mVs⁻¹. Merenja su rađena na sobnoj temperaturi u prirodno aerisanim rastvorima.

5.3 ISPITIVANJE UTICAJA AMINO-KISELINA OD VREMENA STAJANJA

U plastične čašice je odmereno po 0.1 g sprášenog minerala. Zatim je u svaku čašicu nasuto po 20 ml odgovajućeg rastvora amino-kiselina. Filtriranje rastvora je vršeno nakon 2., 5., 9., 14. i 21. dana.

Za ispitivanje mešavine prahova minerala je odmeravano po 0.05 g sprášenog minerala, a dodavano je po 30 ml odgovajućeg rastvora amino-kiselina i filtriranje je vršeno nakon 2. i 9. dana.

Zakovice od bakra i gvožđa su potapane u 20 ml rastvora amino kiselina. Dekantovanje rastvora je vršeno 2. i 5. dana.

Da bi se nadoknadili gubici isparavanja, u svim eksperimentima je za vreme stajanja po potrebi dodavana voda.

5.4. METODE ANALIZE UZORAKA

Rendgenska difrakcija na polikristalnim uzorcima poslužila je za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka. Podaci su prikupljeni na sobnoj temperaturi na automatskom difraktometru za prah Philips PW 1050 sa Ni filterom i CuK_α zračenjem ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su u intervalu od 10 do $90^\circ 2\theta$ sa korakom od 0.05° i vremenom zadržavanja od 5 s po koraku. Na difraktogramima su date oznake odgovarajućih kartica iz PDF-2 kristalografske baze.

Hemijska analiza rastvorenih metala i sumpora u rastvorima nakon elektrohemijskog tretiranja minerala i stajanja minerala i zakovica u rastvorima aminokiselina, urađena je na optičkom emisionom spektrometru sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES), model Optima 8300.

Minerali su za potrebe luženja sprašeni 20 sekundi na vibracionom mlinu model Siebtechnik.

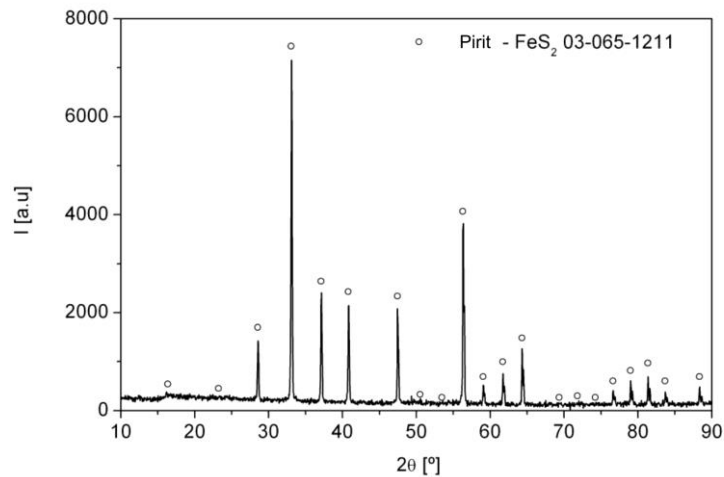
Nakon luženja snimani su apsorpcioni spektri na spektrofotometru model Beckman DU[®]-65.

Merenje pH rastvora je vršeno na pHmetru Eutech Instruments pH 510 pH/mV°Cmeter.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

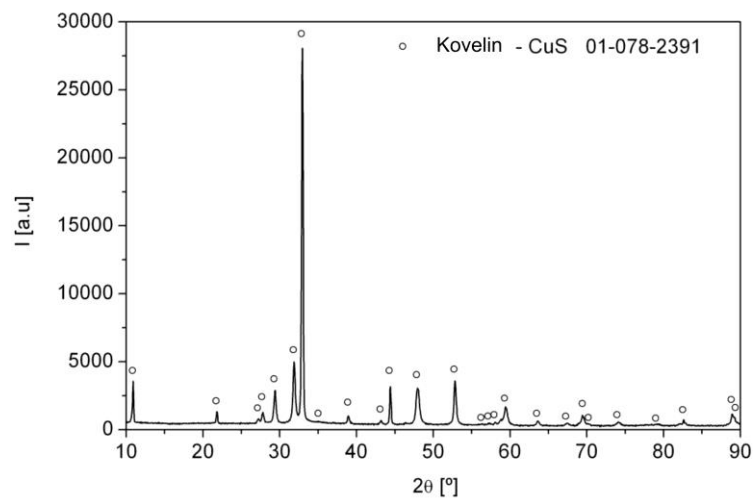
6.1. MINERALNI SASTAV POLAZNIH UZORAKA SULFIDNIH MINERALA

Na slici 6.1 je prikazan difraktogram koji pokazuje da je ispitivani uzorak čist pirit.



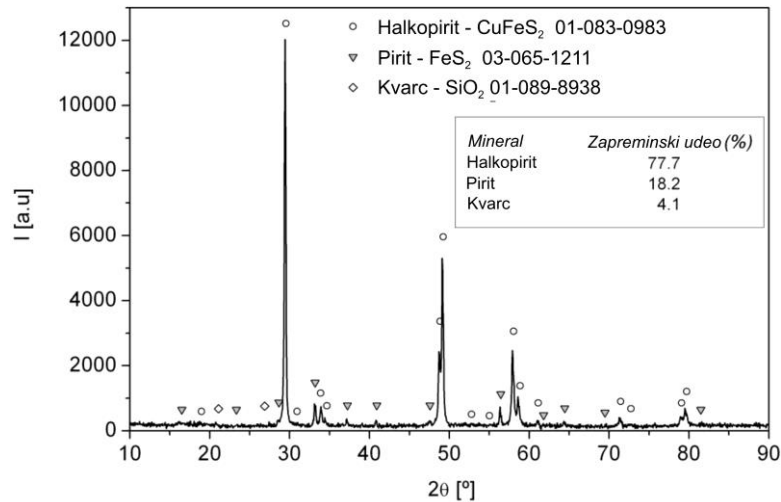
Slika 6.1. Difraktogram pirita.

Difraktogram prikazan na slici 6.2 pokazuje da je ispitivani uzorak čist kovelin i da postoji preferentna orijentacija kristalita i zato su refleksije (002) na 10.8°, (004) na 21.7°, (006) na 32.8° i (008) na 44.25° intenzivnije na snimljenom difraktogramu nego na difraktogramu iz PDF-2 kristalografske baze.



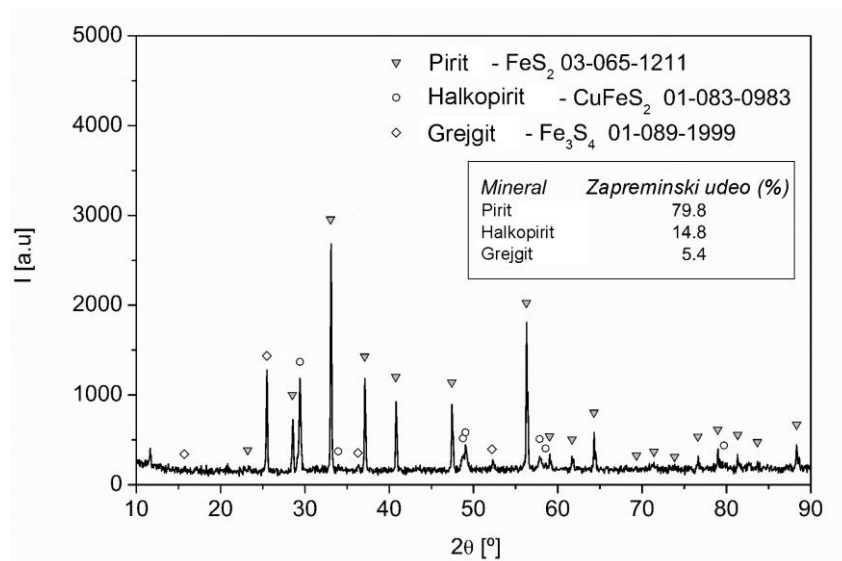
Slika 6.2. Difraktogram kovelina.

Na difraktogramu uzorka I halkopirita na slici 6.3 se vidi da je najzastupljeniji mineral halkopirit, a pored njega su zastupljeni pirit i kvarc. Ovo ukazuje da se radi o visokoprocenatnom uzorku halkopirita.



Slika 6.3. Difraktogram uzorka I halkopirita

Na difraktogramu uzorka II halkopirita na slici 6.4 se vidi da je reč o halkopiritnom uzorku sa niskim sadržajem halkopirita. Pored pirita i halkopirita detektovan je i grajgit. Prisustvo grajgita ukazuje na to da je uzorak možda bio izložen magnetnotaktilnim bakterijama koje vrše mineralizaciju FeS u FeS₂ i Fe₃S₄ (Posfai i dr., 1998, Moisescu i dr., 2014).



Slika 6.4. Difraktogram uzorka II halkopirita

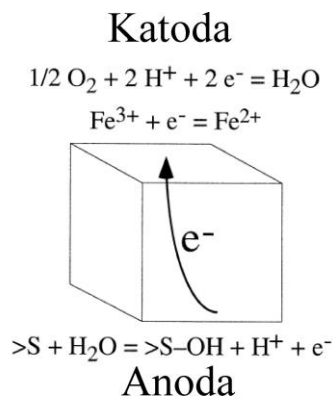
6.2. ELEKTROHEMIJSKO RASTVARANJE SULFIDNIH MINERALA U PRISUSTVU AMINO-KISELINA U RASTVORU SUMPORNE KISELINE

6.2.1. ELEKTROHEMIJSKA ISPITIVANJA UTICAJA AMINO-KISELINA NA RASTVARANJE PIRITA

Pirit se na vazduhu brzo oksiduje i biva prekriven slojem Fe (III)-sulfata (Todd i dr., 2003), a pored toga kod atmosferske oksidacije pirita mogu nastati i gvožđe oksihidroksidne vrste, elementalni sumpor i polusulfidi (Chandra i Gerson, 2010).

U vodenoj sredini glavni proizvod oksidacije su sulfat i Fe (II) gvožđe (Rimstidt i Vaugha, 2003, Chandra i Gerson, 2010). Pored toga mogu nastati elementalni sumpor, polisulfidi, vodonik sulfid, Fe (III)-hidroksid precipitat, gvožđe-oksidi, gvožđe (III) - oksihidroksid i intermedijeri poput tiosulfata, sulfita i politionata (Chandra i Gerson, 2010).

Oksidacija pirita u vodenoj sredini je složen elektrohemijjski proces koji zahteva prenos sedam elektrona iz svakog atoma sumpora preko poluprovodnog kristala na oksidans i sastoji se iz tri koraka (Slika 6.5). Ta tri koraka su katodna reakcija, transport elektrona i anodna reakcija (Rimstidt i Vaugha, 2003).

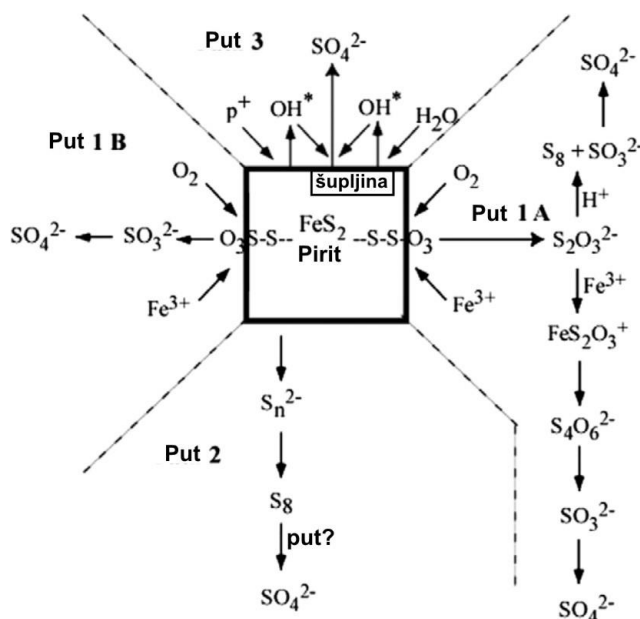


Slika 6.5. Oksidacija pirita (Rimstidt i Vaugha, 2003)

Korozija pirita je u početnoj fazi njegove oksidacije kontrolisana oslobađanjem Fe (II) jona sa formiranjem intermedijernih produkata kao što su elementalni sumpor i polusulfidi na površini pirita. U prisustvu bakterija, S^0 može dalje da se oksiduje do SO_4^{2-} , dok u sterilnom rastvoru to nije detektovano (Liu i dr., 2011). Mogući oksidacioni putevi pirita su šematski prikazani na slici 6.6.

Kod elektrohemijskih oksidacionih procesa pirita ključne reakcije su raskidanje Fe-S veza i formiranje intermedijernih tiosulfata iz kojih nastaje sulfat ili elementalni sumpor (Kelsall i dr.,1999).

Elektrolitička redukcija pirita može da se odvija prema jednačini (6.1):

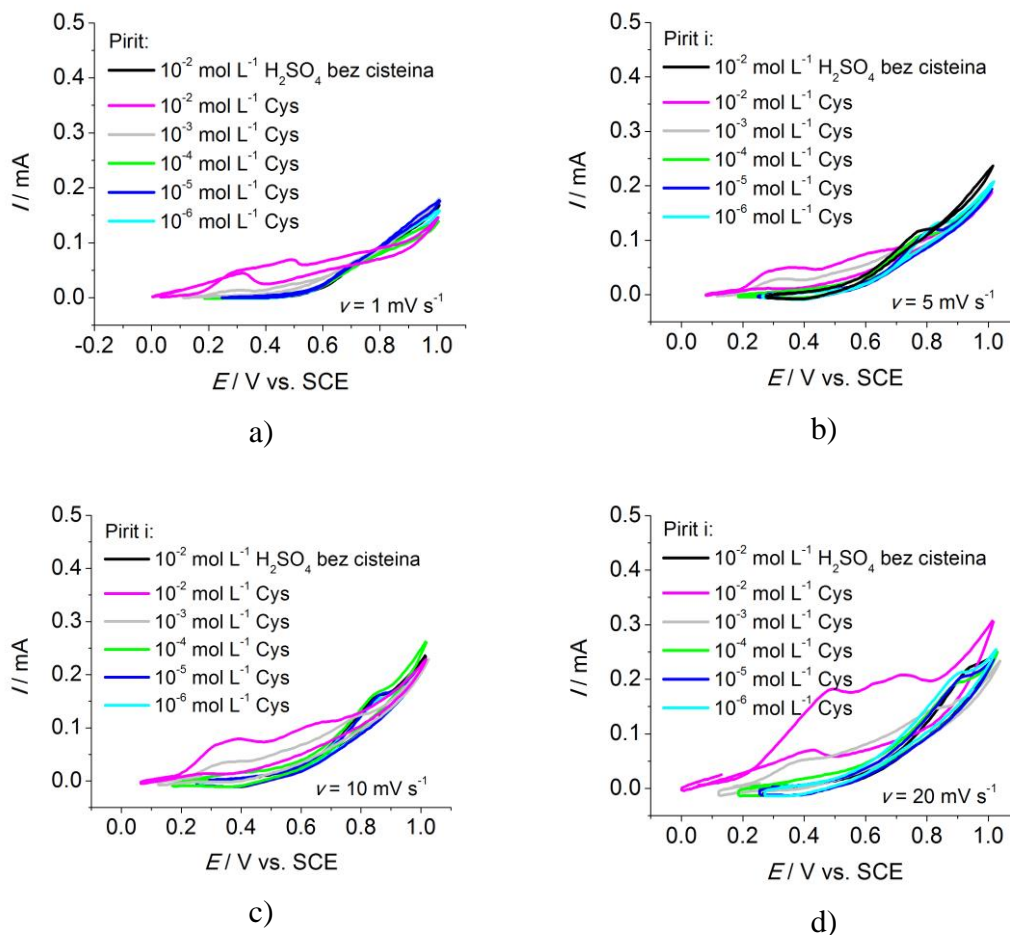


Slika 6.6. Šematski prikaz nekih mogućih reakcija koje opisuju različite puteve oksidacije pirita. Sa desne strane je tiosulfatni put (Put 1A) kada se izdvaja tiosulfat i reaguje. Sa leve strane je tiosulfatni put kada se Fe-S veza ne raskida već se prvo raskida S-S veza i oslobađa sulfid koji se oksiduje do sulfata (Put 1B). Na dnu slike je predstavljen sulfid-polisulfid-elementalni sumporni put (Put 2) i na vrhu je defekt/fotohemijski-transportni put gde šupljine ili radikali reaguju i vrše oksidaciju S u sulfat (Put 3) (Druschel i Borda, 2006).

6.2.1.1. Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje pirita

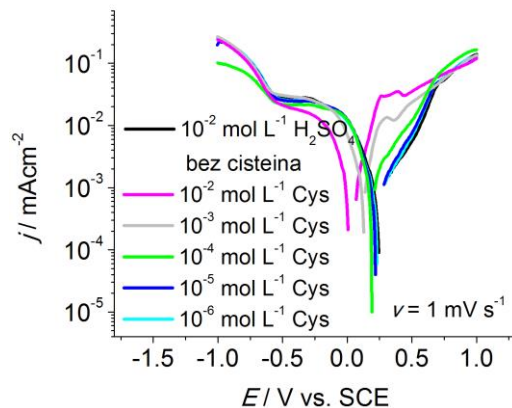
Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje pirita cikličnom voltametrijom za različite brzine polarizacije (1 mVs⁻¹, 5 mVs⁻¹, 10 mVs⁻¹, 20 mVs⁻¹) su

prikazani na slici 6.7. Na njoj se vidi da rastvori cisteina koncentracije 10^{-2} - 10^{-3} mol L⁻¹ povećavaju anodne struje u oblasti korozionog potencijala pri svim brzinama polarizacije. To ukazuje da oni bolje rastvaraju pirit nego sumporna kiselna bez cisteina.



Slika 6.7. Ciklični voltamogrami za pirit pri različitim koncentracijama cisteina za brzinu polarizacije: a) 1 mVs^{-1} , b) 5 mVs^{-1} , c) 10 mVs^{-1} , d) 20 mVs^{-1}

Rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja različitih koncentracija cisteina na rastvaranje piritu su prikazani na slici 6.8. Na anodnim Tafelovim krivama se vidi da koncentracije 10^{-2} - 10^{-4} mol L⁻¹ cisteina povećavaju gustinu struje, a da je najveće povećanje gustine struje u rastvoru cisteina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ u oblasti potencijala ≈ 0.4 - 0.48 V. Kod katodne polarizacije se pri svim koncentracijama cisteina javlja inhibitorski efekat u oblasti korozionog potencijala, pri čemu je najizraženiji pri koncentracijama 10^{-2} - 10^{-3} mol L⁻¹ cisteina.



Slika 6.8. Polarizacijske krive za pirit pri različitim koncentracijama cisteina (Maluckov i Mitrić, 2018).

Na osnovu izračunatog inhibitorynog efekta (Tabela 6.1) može se zaključiti da cistein deluje inhibitoryno na rastvaranje pirita u oblasti korozionog potencijala.

Tabela 6.1. Polarizacioni podaci za pirit pri različitim koncentracijama cisteina u $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Korozioni potencijal (E_{corr}), koroziona gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitoryni efekat (%IE) (Maluckov i Mitrić, 2018)

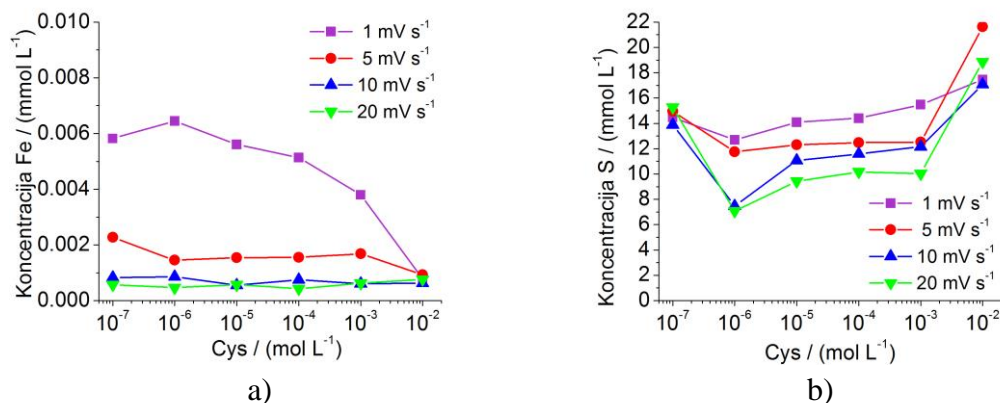
C_{cys} (mol L^{-1})	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm^{-2})	b_a (Vdec^{-1})	b_c (Vdec^{-1})	IE (%)
0	0.233	$8.00 \cdot 10^{-4}$	0.014	-0.031	-
$1 \cdot 10^{-6}$	0.233	$7.80 \cdot 10^{-4}$	0.012	-0.022	2.50
$1 \cdot 10^{-5}$	0.228	$6.86 \cdot 10^{-4}$	0.013	-0.023	14.25
$1 \cdot 10^{-4}$	0.181	$6.73 \cdot 10^{-4}$	0.018	-0.034	15.87
$1 \cdot 10^{-3}$	0.130	$6.41 \cdot 10^{-4}$	0.045	-0.027	19.87
$1 \cdot 10^{-2}$	0.032	$5.70 \cdot 10^{-4}$	0.024	-0.025	28.75

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja pirita u prisustvu cisteina

Na slikama 6.9-6.10 su prikazani rezultati analize sadržaja gvožđa i ukupnog sumpora u rastvorima cisteina nakon elektrohemijskog tretiranja pirita.

Sa slike 6.9a se vidi da su najveće koncentracije gvožđa pri brzini polarizacije od 1 mVs^{-1} . Pri istoj brzini, koncentracija gvožđa opada sa porastom koncentracije cisteina. Za veće brzine polarizacije 10 mVs^{-1} i 20 mVs^{-1} se ne primećuju velike razlike u vrednostima koncentracija gvožđa u svim rastvorima cisteina. U rastvorima cisteina koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, koncentracije gvožđa su približne pri svim brzinama polarizacije.

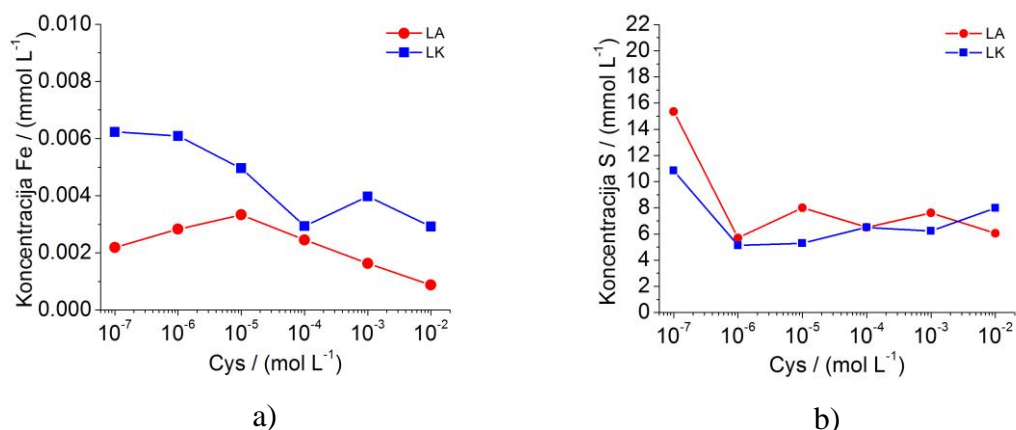
Na slici 6.9b se može videti pad koncentracija ukupnog sumpora pri svim brzinama polarizacije u najrazblaženijem rastvoru $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ cisteina, a zatim rast u rastvoru $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ cisteina. U rastvorima $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ cisteina koncentracija ukupnog sumpora se neprimetno menjaju ili blago rastu, a onda se u rastvoru $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ beleži njihov značajan rast pri svim brzinama polarizacije.



Slika 6.9. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja pirita cikličnom voltametrijom pri različitim brzinama polarizacije u rastvorima cisteina različite koncentracije

Rezultati hemijske analize rastvora nakon linearne voltametrije prikazani na slici 6.10 pokazuju da je količina gvožđa koja se oslobodi u toku katodne polarizacije veća nego kod anodne polarizacije pri svim koncentracijama cisteina (Slika 6.10a).

Koncentracija ukupnog sumpora kod anodne polarizacije je veća ili jednaka koncentraciji ukupnog sumpora kod katodne polarizacije pri svim koncentracijama, osim za koncentraciju $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ cisteina kada je koncentracija sumpora kod anodne niža nego kod katodne polarizacije (Slika 6.10b).



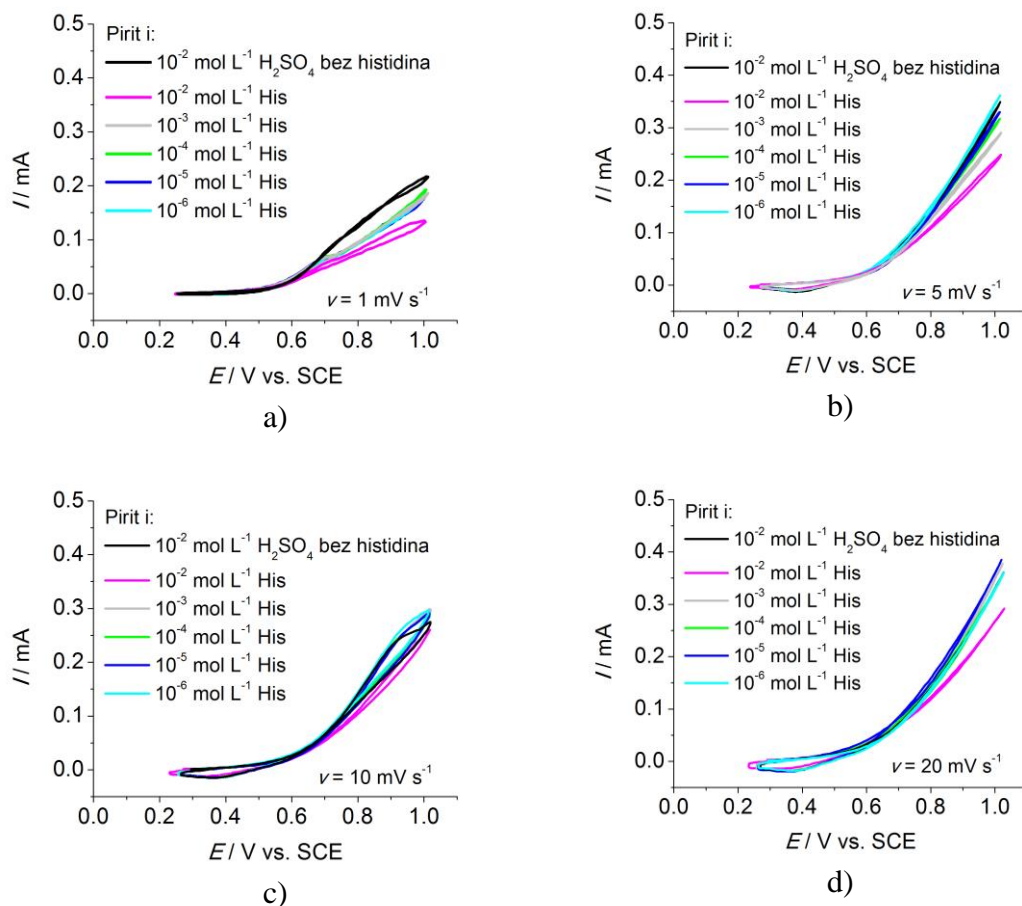
Slika 6.10. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja pirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima cisteina različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

6.2.1.2. Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije histidina na rastvaranje pirita

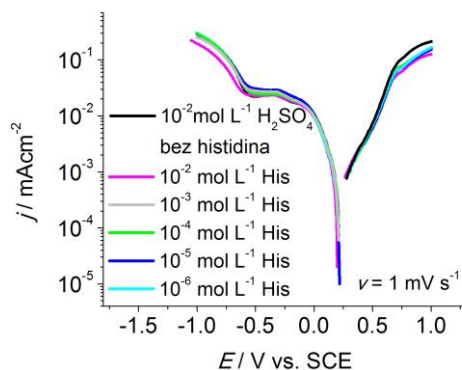
Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije histidina na rastvaranje pirita cikličnom voltametrijom za različite brzine polarizacije (1mVs^{-1} , 5mVs^{-1} , 10mVs^{-1} , 20mVs^{-1}) su prikazani na slici 6.11. Rezultati pokazuju da histidin pri svim koncentracijama i pri svim brzinama polarizacije ne utiče na anodne struje u oblasti korozionog potencijala.

Rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja histidina na rastvaranje pirita su prikazani na slici 6.12. Na njoj se može videti da kod histidina postoje vrlo mala odstupanja kod anodnih krivih pri svim koncentracijama histidina u odnosu na sumpornu kiselinu bez histidina, u oblasti korozionog potencijala.

Na osnovu proračunatih vrednosti inhibitornih efekata (Tabela 6.2) se može zaključiti da u oblasti korozionog potencijala sve koncentracije histidina imaju blago inhibitorno dejstvo na rastvaranje pirita.



Slika 6.11. Ciklični voltamogrami za pirit pri različitim koncentracijama histidina za brzinu polarizacije: a) 1mV/s; b) 5mV/s; c) 10mV/s; d) 20mV/s.



Slika 6.12. Polarizacione krive za pirit pri različitim koncentracijama histidina (Maluckov i Mitrčić, 2018).

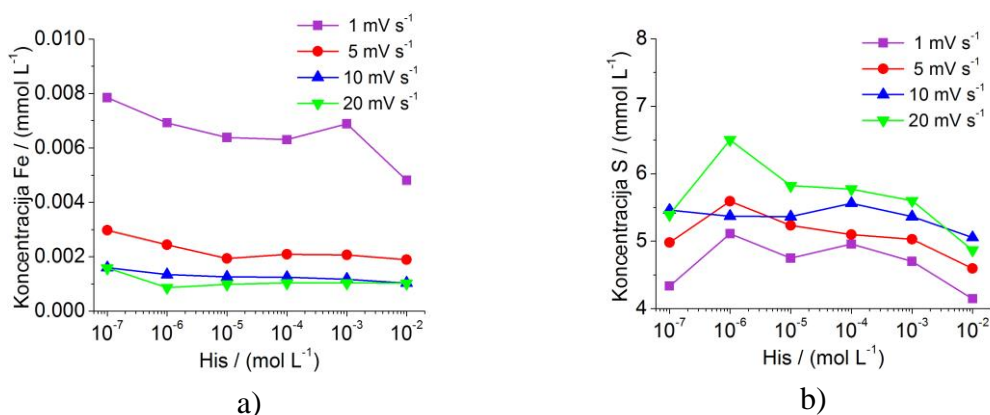
Tabela 6.2. Polarizacioni podaci za pirit pri različitim koncentracijama histidina u 10^{-2} mol L $^{-1}$ H $_2$ SO $_4$. Korozijski potencijal (E_{corr}), korozijska gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitorni efekat (%IE) (Maluckov i Mitrić, 2018)

C_{His} mol L $^{-1}$	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm $^{-2}$)	b_a (Vdec $^{-1}$)	b_c (Vdec $^{-1}$)	IE (%)
0	0.228	$6.00 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.021	-
$1 \cdot 10^{-6}$	0.228	$5.44 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.022	9.33
$1 \cdot 10^{-5}$	0.228	$5.44 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.027	9.33
$1 \cdot 10^{-4}$	0.228	$5.44 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.025	9.33
$1 \cdot 10^{-3}$	0.228	$5.44 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.021	9.33
$1 \cdot 10^{-2}$	0.222	$5.32 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.019	11.33

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja piritu u prisustvu histidina

Rezultati analize sadržaja gvožđa i ukupnog sumpora u rastvorima histidina različite koncentracije nakon elektrohemijskog tretiranja piritu su prikazani na slikama 6.13 - 6.14.

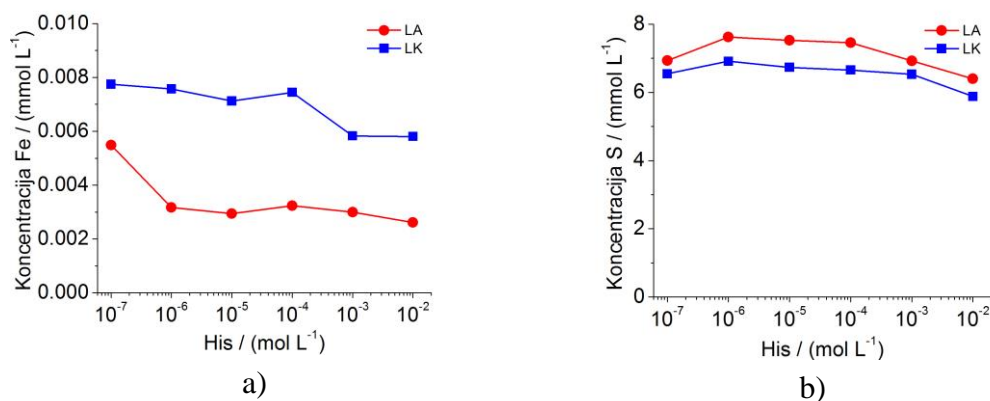
Sa slike 6.13a se može videti da se za vreme ciklične voltametrije najveće količine gvožđa oslobađaju pri brzini polarizacije od 1 mVs^{-1} pri svim koncentracijama histidina.



Slika 6.13. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja piritu cikličnom voltametrijom pri različitim brzinama polarizacije u rastvorima histidina različite koncentracije

S druge strane, pri istoj brzini polarizacije i pri svim koncentracijama histidina su najmanje količine ukupnog sumpora (Slike 6.13b).

Na slici 6.14 se može videti da su količine gvožđa (Slike 6.14a) koje se oslobode za vreme katodne polarizacije veće nego kod anodne polarizacije pri svim koncentracijama histidina, a da je za sumpor obrnuto (Slika 6.14b).



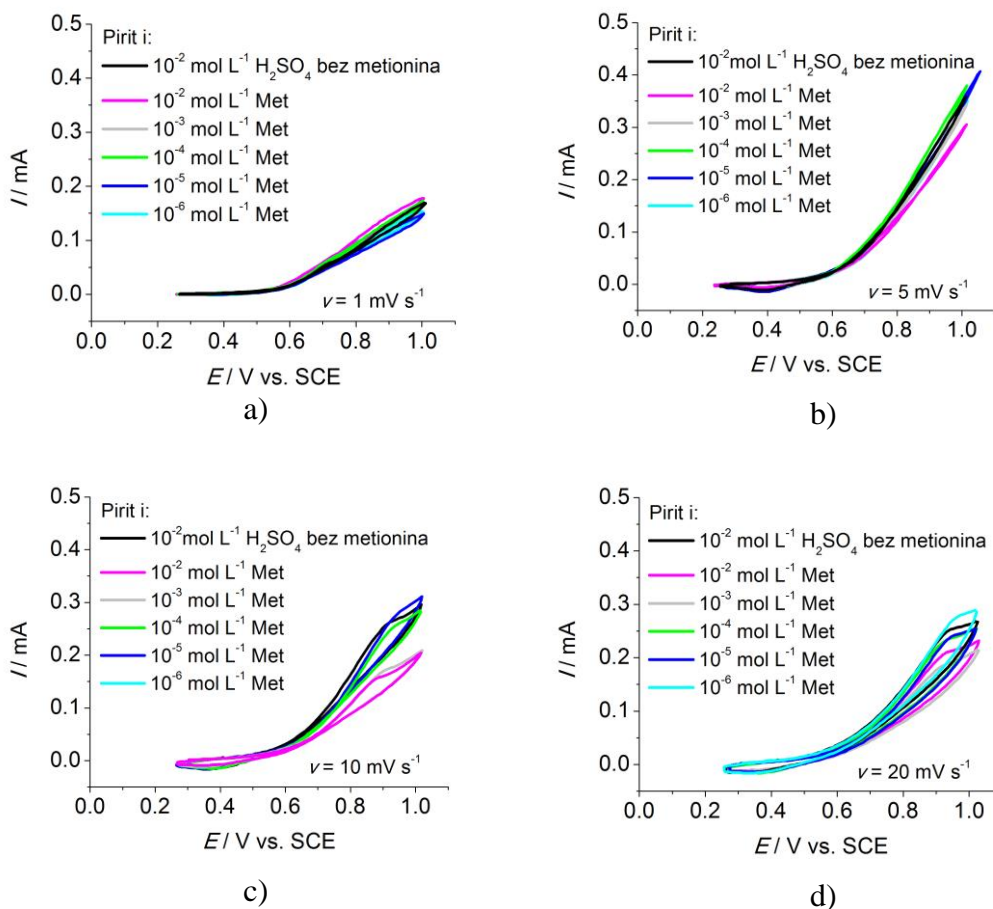
Slika 6.14. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja pirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima histidina različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna.

6.2.1.3. Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije metionina na rastvaranje pirita

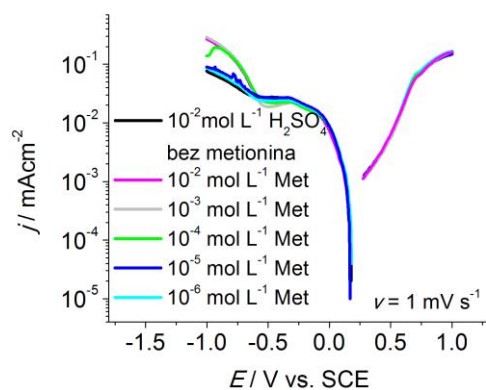
Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije metionina na rastvaranje pirita cikličnom voltametrijom za različite brzine polarizacije (1mVs^{-1} , 5mVs^{-1} , 10mVs^{-1} , 20mVs^{-1}) prikazani su na slici 6.15. Sa slike se može videti da metionin ne utiče na anodne struje u oblasti korozionog potencijala pri svim koncentracijama i svim brzinama polarizacije.

Rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja koncentracije metionina na rastvaranje pirita su prikazani na slici 6.16. Kod metionina skoro da ne postoje odstupanja kod katodnih i anodnih krivih pri svim koncentracijama metionina u odnosu na sumpornu kiselinu bez metionina u oblasti korozionog potencijala.

Izračunate vrednosti inhibitornih efekata (Tabela 6.3) pokazuju da metionin u oblasti korozionog potencijala ne utiče na rastvaranje pirita.



Slika 6.15. Ciklični voltamogrami za pirit pri različitim koncentracijama metionina za brzinu polarizacije: a) 1 mVs^{-1} , b) 5 mVs^{-1} , c) 10 mVs^{-1} , d) 20 mVs^{-1}



Slika 6.16. Polarizacione krive za pirit pri različitim koncentracijama metionina (Maluckov i Mitrić, 2018)

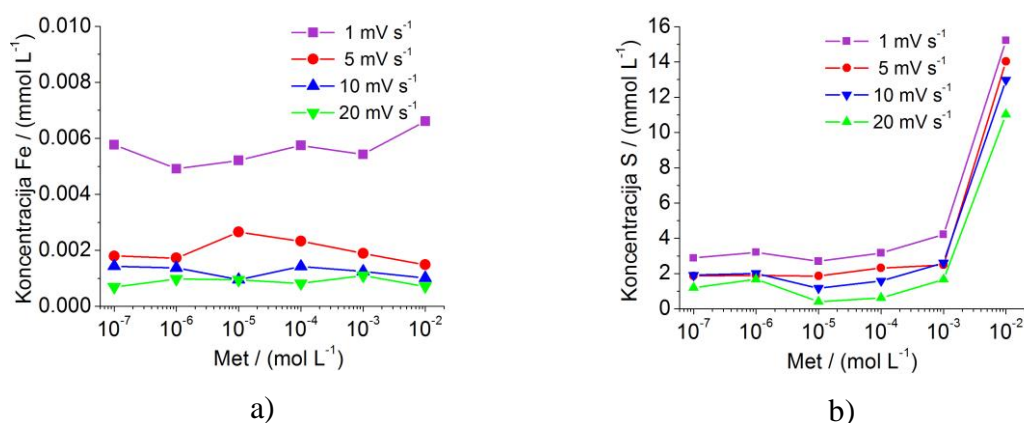
Tabela 6.3. Polarizacioni podaci za pirit pri različitim koncentracijama metionina u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄. Korozijski potencijal (E_{corr}), korozijska gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibični efekat (%IE) (Maluckov i Mitrić, 2018)

C_{Met} mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs.SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
0	0.216	$7 \cdot 10^{-4}$	0.012	-0.027	-
$1 \cdot 10^{-6}$	0.216	$7 \cdot 10^{-4}$	0.011	-0.024	-
$1 \cdot 10^{-5}$	0.200	$7 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.019	-
$1 \cdot 10^{-4}$	0.208	$7 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.024	-
$1 \cdot 10^{-3}$	0.216	$7 \cdot 10^{-4}$	0.012	-0.023	-
$1 \cdot 10^{-2}$	0.208	$7 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.021	-

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja pirita u prisustvu metionina

Na slikama 6.17 i 6.18 su prikazani rezultati analize sadržaja gvožđa i ukupnog sumpora u rastvorima metionina nakon elektrohemijskog tretiranja pirita.

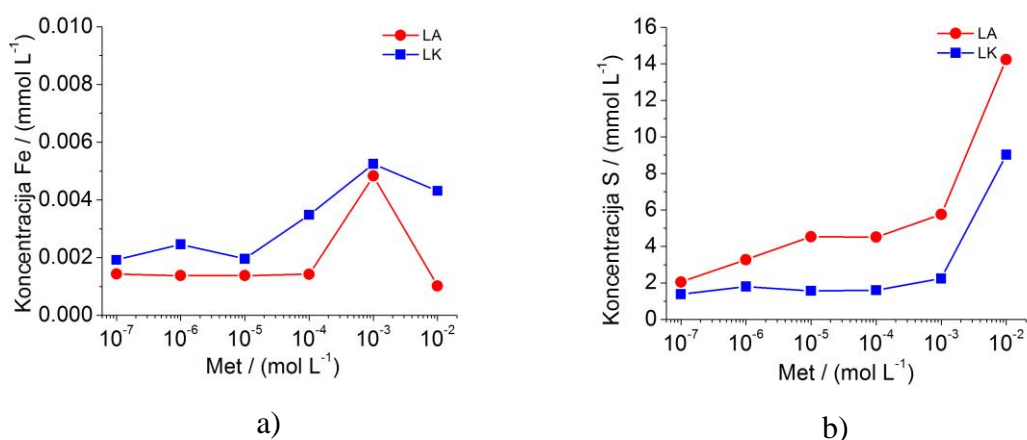
Rezultati prikazani na slici 6.17 pokazuju da se za vreme ciklične voltametrije najveće koncentracije gvožđa (Slika 6.17a) i ukupnog sumpora (Slika 6.17b) dobijaju pri brzini od 1 mV s^{-1} i koncentraciji 10^{-2} mol L⁻¹ metionina.



Slika 6.17. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja pirita cikličnom voltametrijom pri različitim brzinama polarizacije u rastvorima metionina različite koncentracije

Upoređivanjem rezultata ciklične voltametrije za sve tri amino-kiseline (Slike 6.9, 6.13, 6.17) se može primetiti da su pri najmanjoj brzini polarizacije od 1mVs^{-1} najveće koncentracije gvožđa kod svih ispitivanih amino-kiselina i pri svim njihovim koncentracijama, osim kod rastvora 10^{-2}mol L^{-1} cisteina.

Kod linerane voltametrije koncentracije gvožđa su veće kod katodne nego kod anodne polarizacije (Slika 6.18.a), a koncentracije ukupnog sumpora su uvek veće kod anodne nego kod katodne polarizacije (Slika 6.18b) pri svim koncentracijama metionina.



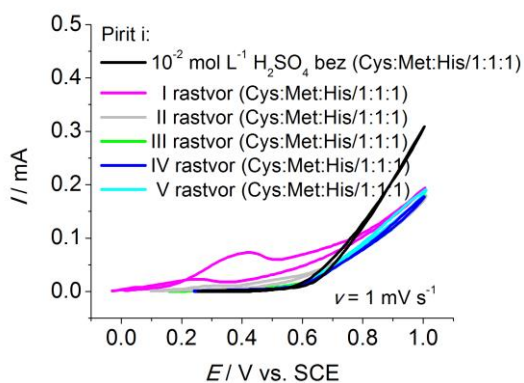
Slika 6.18. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja pirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima metionina različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

6.2.1.4. Elektrohemijaska ispitivanja uticaja sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molskom odnosu 1:1:1 na rastvaranje pirita

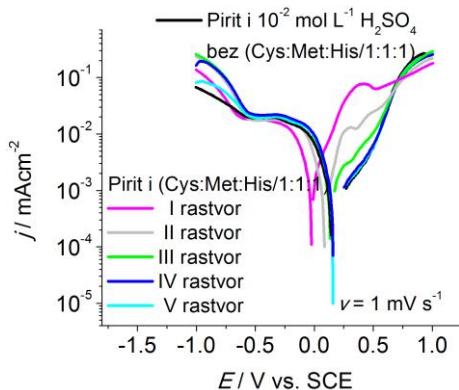
Rezultati ispitivanja uticaja različitih koncentracija mešavine svih amino-kiselina u molskom odnosu 1:1:1 (Cys:Met:His/1:1:1) na rastvaranje pirita cikličnom voltametrijom pri brzini od 1mVs^{-1} su prikazani na slici 6.19. Sa slike 6.19 se može videti da I i II rastvor Cys:Met:His/1:1:1 povećavaju anodne struje, što ukazuje da pospešuju rastvaranje pirita.

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije rastvora Cys:Met:His/1:1:1 na rastvaranje pirita potenciodinamičkom metodom su prikazani na slici 6.20. Na njoj se

vidi da se u I-III rastvorima Cys:Met:His/1:1:1 povećavaju gustine anodnih struja na određenim potencijalima. Najveće povećanje gustine anodne struje se može primetiti u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1 u oblasti potencijala $\approx 0.38-0.46\text{V}$.



Slika 6.19. Ciklični voltamogrami za pirit pri različitim koncentracijama rastvora Cys:Met:His/1:1:1 (Maluckov i Mitrić, 2018)



Slika 6.20. Polarizacione krive za pirit pri različitim koncentracijama rastvora Cys:Met:His/1:1:1 (Maluckov i Mitrić, 2018)

Vrednosti inhibitorskih efekata u tabeli 6.4 pokazuju da rastvori veće koncentracije mešavine sve tri amino-kiseline u molskom odnosu Cys:Met:His/1:1:1 inhibiraju rastvaranje piritu u oblasti korozionog potencijala.

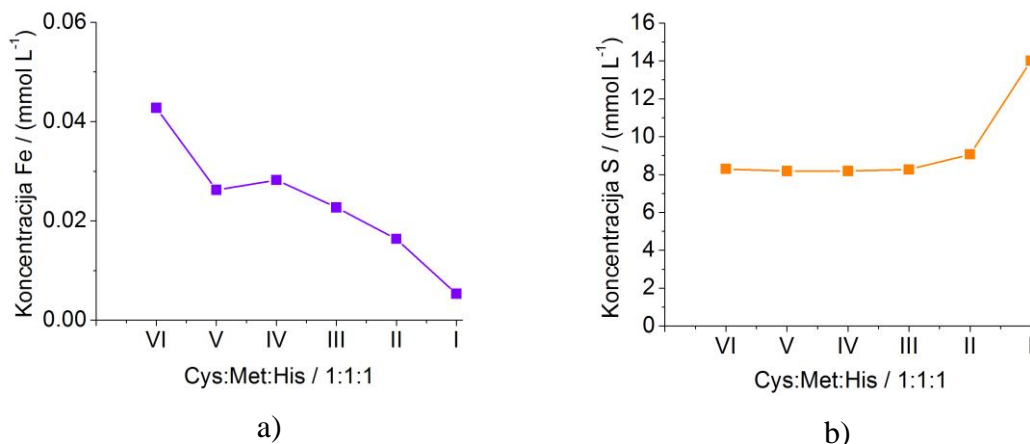
Tabela 6.4. Polarizacioni podaci za pirit pri različitim koncentracijama Cys:Met:His/1:1:1 u $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Korozioni potencijal (E_{corr}), koroziona gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitorski efekat (% IE) (Maluckov i Mitrić, 2018)

$C_{\text{(Cys:His:Met / 1:1:1)}}$ (mol L^{-1})	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm^{-2})	b_a (Vdec^{-1})	b_c (Vdec^{-1})	IE (%)
VI	0.191	$7.04 \cdot 10^{-4}$	0.007	-0.019	-
V	0.191	$7.47 \cdot 10^{-4}$	0.007	-0.027	-6.11
IV	0.186	$7.43 \cdot 10^{-4}$	0.008	-0.023	-5.54
III	0.145	$6.45 \cdot 10^{-4}$	0.018	-0.035	8.38
II	0.096	$5.35 \cdot 10^{-4}$	0.021	-0.029	24.00
I	-0.017	$4.99 \cdot 10^{-4}$	0.050	-0.032	29.12

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja piritu u prisustvu rastvora Cys:Met:His / 1:1:1

Na slikama 6.21-6.22 su prikazani rezultati hemijske analize sadržaja gvožđa i ukupnog sumpora nakon elektrohemijskog tretiranja piritu u rastvoru Cys:Met:His / 1:1:1 različite koncentracije.

Sa slike 6.21 se može videti da se sa porastom koncentracije rastvora Cys:Met:His/1:1:1 uglavnom (izuzetak je IV rastvor Cys:Met:His/1:1:1) smanjuje količina oslobođenog gvožđa kada je primenjena ciklična voltometrija (Slika 6.21a), a da koncentracija ukupnog sumpora značajno raste u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1 (Slika 6.21b).

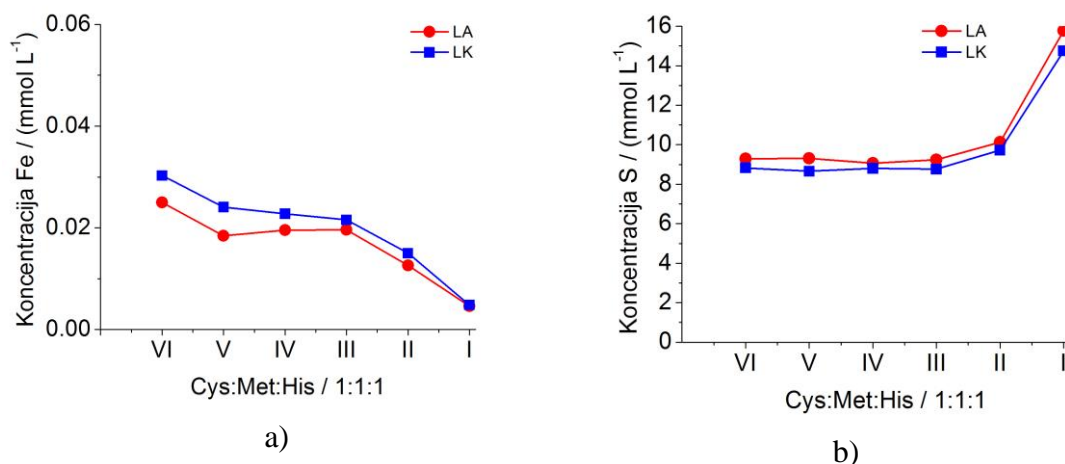


Slika 6.21. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja piritu cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs⁻¹ u rastvorima Cys:Met:His/1:1:1 različite koncentracije

Na slici 6.22a se vidi da kada je primenjena potenciodinamička metoda koncentracije gvožđa su veće nakon katodne nego nakon anodne polarizacije u svim rastvorima, osim u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1 kada su koncentracije gvožđa nakon anodne i katodne polarizacije približne (Slika 6.22a).

Koncentracije ukupnog sumpora nakon anodne polarizacije su uvek veće od koncentracija nakon katodne polarizacije u svim rastvorima Cys:Met:His/1:1:1, a oblici zavisnosti krivih su slični (Slika 6.22b). U I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1 je najmanje

oslobađanje gvožđa, odnosno najmanje je razlaganje pirita, zbog najvećeg inhibitorynog efekta (Tabela 6.4).

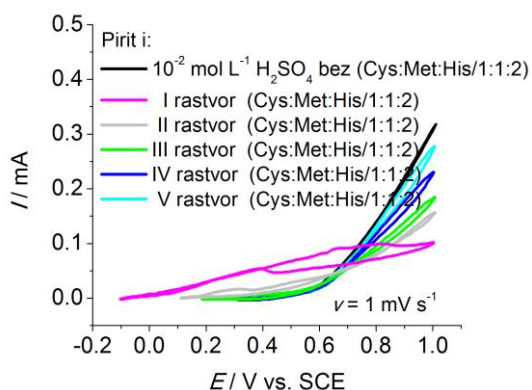


Slika 6.22. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijškog tretiranja pirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:1 različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

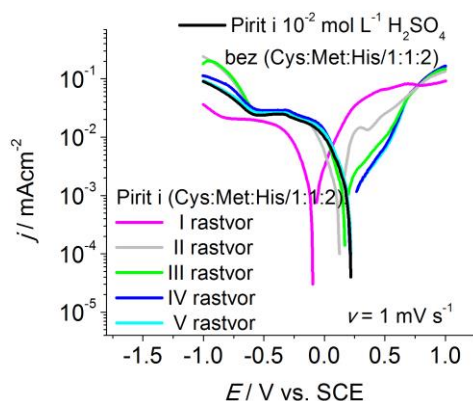
6.2.1.5. Elektrohemijška ispitivanja uticaja sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molskom odnosu 1:1:2 na rastvaranje pirita

Rezultati ispitivanja uticaja različitih koncentracija mešavine svih amino-kiselina u molskom odnosu 1:1:2 (Cys:Met:His /1:1:2) na rastvaranje pirita cikličnom voltametrijom pri brzini od 1mVs^{-1} su prikazani na slici 6.23. Ciklični voltamogrami pokazuju da I-III rastvori Cys:Met:His/1:1:2 povećavaju anodne struje, odnosno pospešuju rastvaranje pirita u oblasti korozionog potencijala.

Rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja različitih koncentracija mešavine svih amino-kiselina u molskom odnosu 1:1:2 potenciodinamičkom metodom su prikazani na slici 6.24. Povećanje gustine struje u I-III rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 ukazuje da oni pospešuju anodno rastvaranja pirita. S druge strane u rastvorima iste koncentracije se smanjuju katodne gustine struje što ukazuje na njihov katodni inhibitoryni uticaj na rastvaranje pirita.



Slika 6.23. Ciklični voltamogrami za pirit pri različitim koncentracijama Cys:Met:His / 1:1:2 (Maluckov i Mitrić, 2018)



Slika 6.24. Polarizacione krive za pirit pri različitim koncentracijama Cys:Met:His / 1:1:2 (Maluckov i Mitrić, 2018)

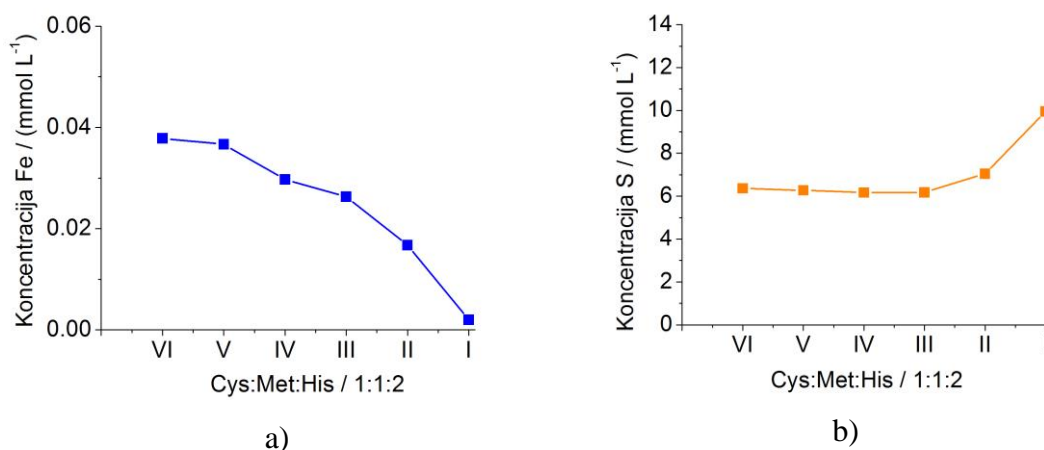
Proračunate vrednosti inhibitorynog efekta u tabeli 6.5 pokazuju da veće koncentracije Cys:Met:His/1:1:2 deluju inhibitoryno na rastvaranje piritu.

Tabela 6.5. Polarizacioni podaci za pirit pri različitim koncentracijama Cys:Met:His / 1:1:2 u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄. Korozijski potencijal (E_{corr}), korozijska gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitoryni efekat (%IE) (Maluckov i Mitrić, 2018)

$C_{\text{(Cys:Met:His/1:1:2)}}$ (mol L ⁻¹)	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
VI	0.217	$8.45 \cdot 10^{-4}$	0.010	-0.024	-
V	0.222	$8.45 \cdot 10^{-4}$	0.011	-0.025	-
IV	0.222	$8.45 \cdot 10^{-4}$	0.012	-0.023	-
III	0.173	$7.27 \cdot 10^{-4}$	0.018	-0.032	13.96
II	0.123	$6.86 \cdot 10^{-4}$	0.039	-0.027	18.82
I	-0.089	$5.26 \cdot 10^{-4}$	0.019	-0.027	37.75

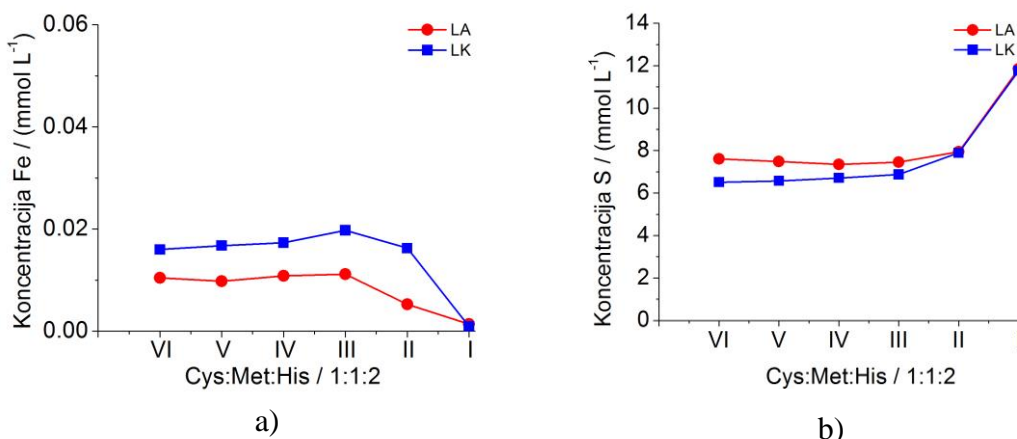
Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja piritu u prisustvu Cys:Met:His / 1:1:2

Na slikama 6.25 - 6.26 su prikazani rezultati analize sadržaja gvožđa i ukupnog sumpora u rastvorima mešavine amino-kiselina Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije nakon elektrohemijskog tretiranja piritu. Rezultati hemijske analize nakon ciklične voltametrije prikazani na slici 6.25a pokazuju da sa povećanjem koncentracije Cys:Met:His/1:1:2 koncentracija gvožđa opada. Koncentracija ukupnog sumpora se blago smanjuje u V-III rastvorima u odnosu na sumpornu kiselinu bez prisustva amino-kiselina, a u koncentrovanijim II-I rastvorima se značajno povećava (Slika 6.25b).



Slika 6.25. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja piritu cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije

Rezultati hemijske analize rastvora nakon potenciodinamičke metode prikazani na slici 6.26 pokazuju da je koncentracija gvožđa (Slika 6.26a) nakon anodne polarizacije uvek manja od koncentracije gvožđa nakon katodne polarizacije, osim za I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 kada su vrednosti koncentracija približne. U I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 je najmanje oslobađanje gvožđa, odnosno najmanje je razlaganje piritu, zbog najvećeg inhibitornog efekta (Tabela 6.5). Koncentracije ukupnog sumpora (Slika 6.26.b) u V-III rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 nakon anodne polarizacije su veće od koncentracija ukupnog sumpora nakon katodne polarizacije, a u II-I rastvorima su približne.



Slika 6.26. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja pirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

Upoređivanjem rezultata hemijskih analiza rastvora nakon elektrohemijskog tretiranja pirita u rastvorima pojedinačnih i mešavina amino-kiselina se može primetiti da su koncentracije gvožđa kod anodne polarizacije uvek manje nego kod katodne pri svim koncentracijama svih rastvora amino-kiselina, osim kod amino-kiselina koncentracije $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ i njihovih mešavina najveće koncentracije kada su kod nekih rastvora te koncentracije približno jednake.

Rezultati za efikasnost inhibicije pokazuju da najveće koncentracije ispitivanih amino-kiselina inhibiraju ili ne utiču na rastvaranje pirita po sledećem redosledu: Cys:His:Met / 1:2:1 > Cys:His:Met / 1:1:1 > Cys > His > Met. Rastvor Cys:His:Met/1:2:1 bolje inhibira rastvaranje pirita od rastvora Cys:His:Met/1:1:1, verovatno zbog većeg sadržaja histidina, odnosno imidazolnog prstena iz histidina. Iako i cistein i metionin sadrže hetero atom sumpora, cistein inhibira, a dodavanje metionina u sumpornu kiselinu ne utiče na rastvarenje pirita. Razlozi za ovakvo ponašanje su verovatno stehiometrijske prirode (Maluckov i Mitrić, 2018).

6.2.2. ELEKTROHEMIJSKA ISPITIVANJA UTICAJA AMINO-KISELINA NA RASTVARANJE KOVELINA

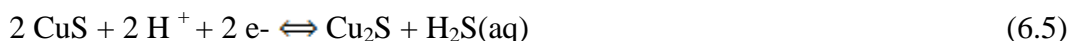
Za vreme elektrohemijske oksidacije kovelina mogu da se odvijaju sledeće reakcije (Hillrich i Bertram, 1983):



Anodnim rastvaranjem kovelina nastaje elementalni sumpor prema sledećoj reakciji (Mackinnon, 1976, Ghali i dr., 1981):

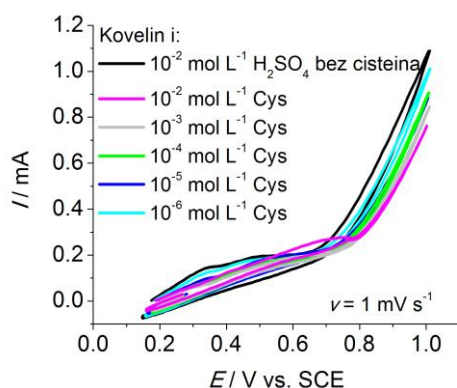


Kod katodnog tretmana kovelina se formira Cu_2S sloj prema reakciji (Gebhardt i dr., 1986):

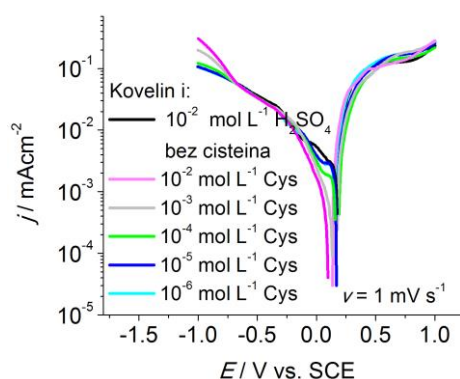


6.2.2.1. Elektrohemijska ispitivanja uticaja cisteina na rastvaranje kovelina

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje kovelina cikličnom i lineranom voltametrijom su prikazani na slikama 6.27-6.28.



Slika 6.27. Ciklični voltamogrami za kovelin pri različitim koncentracijama cisteina



Slika 6.28. Polarizacione krive za kovelin pri različitim koncentracijama cisteina

Kod cikličnih voltamograma na slici 6.27 se može videti da cistein koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ slabo smanjuje anodne struje u oblasti korozionog potencijala. Na Tafelovom grafiku (Slika 6.28) se vidi da dodavanje cisteina u sumpornu kiselinu ne utiče značajno na gustinu anodnih struja pri svim koncentracijama, a da se javlja primetan pad gustine katodnih struja u rastvorima 10^{-3} - 10^{-2} mol L⁻¹ Cys u odnosu na čistu sumpornu kiselinu u oblasti korozionog potencijala.

Proračunate vrednosti inhibitornog efekta u tabeli 6.6 pokazuju da cistein deluje inhibitorno na rastvaranje kovelina.

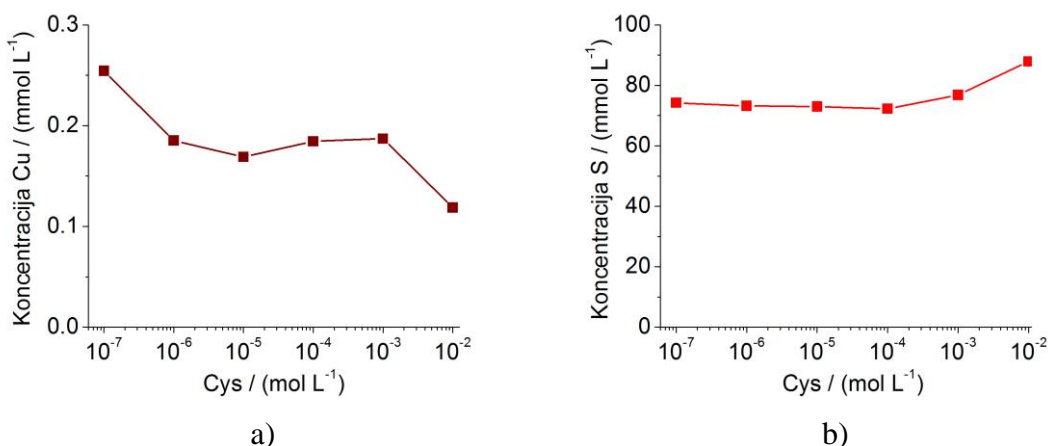
Tabela 6.6. Polarizacioni podaci za kovelin i različite koncentracije cisteina u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄. Korozioni potencijal (E_{corr}), koroziona gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitorni efekat (%IE).

C_{Cys} mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
0	0.169	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.145	-0.050	-
$1 \cdot 10^{-6}$	0.162	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.168	-0.060	15.38
$1 \cdot 10^{-5}$	0.162	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.093	-0.038	23.08
$1 \cdot 10^{-4}$	0.166	$7.88 \cdot 10^{-4}$	0.083	-0.027	39.38
$1 \cdot 10^{-3}$	0.140	$6.51 \cdot 10^{-4}$	0.067	-0.019	49.92
$1 \cdot 10^{-2}$	0.102	$5.87 \cdot 10^{-4}$	0.047	-0.018	54.85

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina u prisustvu cisteina

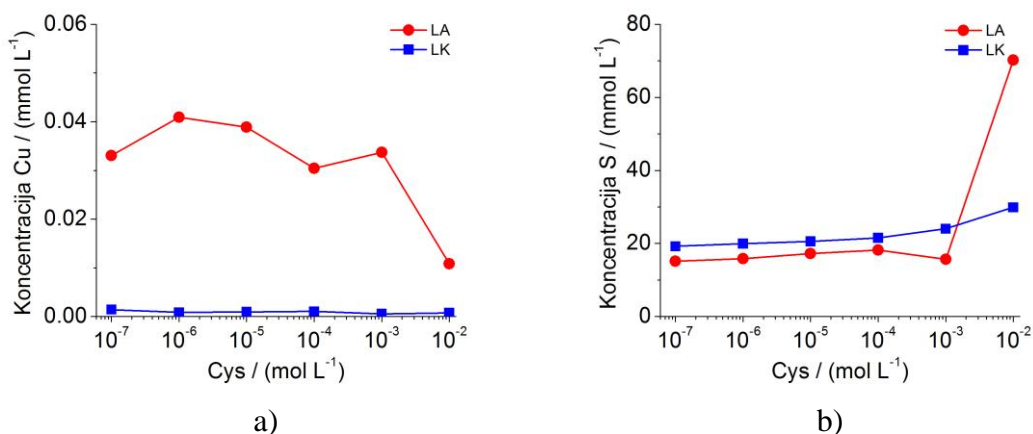
Na slikama 6.29-6.30 su prikazani rezultati analize sadržaja bakra i ukupnog sumpora u rastvorima cisteina nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina.

Na slici 6.29a se vidi da se za vreme ciklične voltametrije u rastvoru cisteina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ oslobađa najmanja količina bakra, a na slici 6.29b se može primetiti da u rastvoru cisteina iste koncentracije je najveća koncentracija ukupnog sumpora.



Slika 6.29. Koncentracije Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima cisteina različite koncentracije

Rezultati hemijske analize rastvora nakon linearne voltametrije na slici 6.30 pokazuju da se kod anodne polarizacije uvek oslobađaju veće količine bakra nego kod katodne. Na istoj slici se može videti da je za koncentraciju ukupnog sumpora obrnuto, osim u rastvoru cisteina koncentracije $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ gde je koncentracija ukupnog sumpora veća kod anodne nego kod katodne polarizacije.

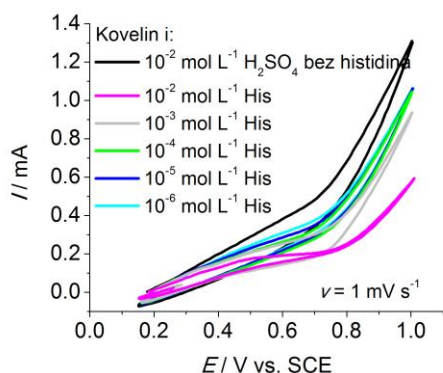


Slika 6.30. Koncentracije Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima cisteina različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

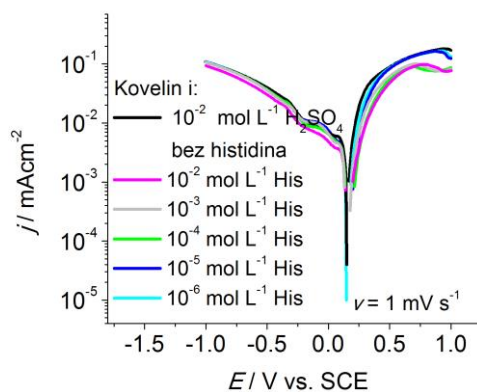
6.2.2.2. Elektrohemijska ispitivanja uticaja histidina na rastvaranje kovelina

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije histidina na rastvaranje kovelina cikličnom voltametrijom su prikazani na slici 6.31. Sa slike se može videti da histidin inhibira rastvaranje kovelina pri svim koncentracijama, kako u oblasti korozionog potencijala, tako i na višim vrednostima potencijala.

Na slici 6.32 su prikazani rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja koncentracije histidina na rastvaranje kovelina. Na njoj se može videti da u oblasti korozionog potencijala postoji kako anodna, tako i katodna inhibicija pri svim koncentracijama histidina, a da se inhibicija povećava sa porastom koncentracije histidina. U rastvorima histidina koncentracije 10^{-2} - 10^{-4} mol L⁻¹ prisutna je anodna inhibicija i na većim potencijalima.



Slika 6.31. Ciklični voltamogrami za kovelin pri različitim koncentracijama histidina



Slika 6.32. Polarizacione krive za kovelin pri različitim koncentracijama histidina

Proračunate vrednosti inhibitornog efekta prikazane u tabeli 6.7 pokazuju da histidin deluje inhibitorno na rastvaranje kovelina.

Tabela 6.7. Polarizacioni podaci za kovelin i različite koncentracije histidina u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄. Korozioni potencijal (E_{corr}), koroziona gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitorni efekat (%IE)

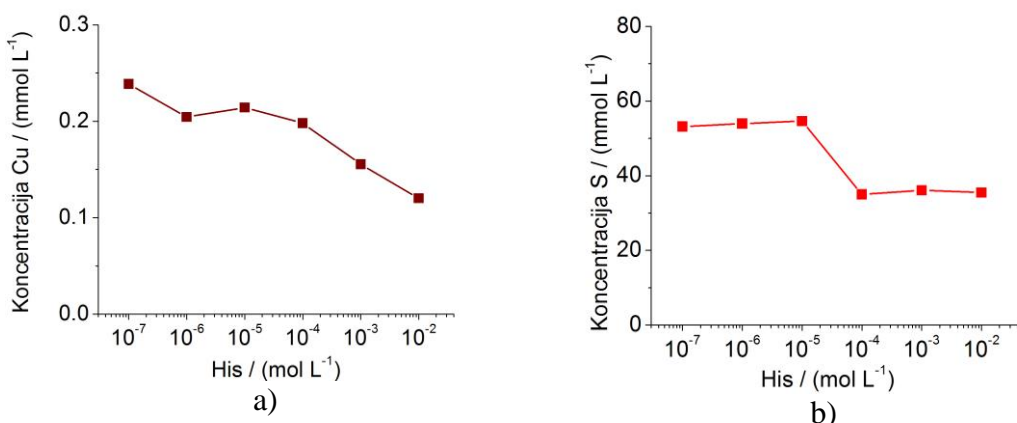
C_{His} mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
0	0.159	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.080	-0.047	0
$1 \cdot 10^{-6}$	0.163	$5.2 \cdot 10^{-4}$	0.050	-0.039	48
$1 \cdot 10^{-5}$	0.170	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.030	-0.042	56
$1 \cdot 10^{-4}$	0.170	$4.2 \cdot 10^{-4}$	0.029	-0.036	58
$1 \cdot 10^{-3}$	0.159	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.024	-0.039	59
$1 \cdot 10^{-2}$	0.155	$3.9 \cdot 10^{-4}$	0.025	-0.043	61

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina u prisustvu histidina

Na slikama 6.33-6.34 su prikazani rezultati analize sadržaja bakra i ukupnog sumpora u rastvorima histidina nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina.

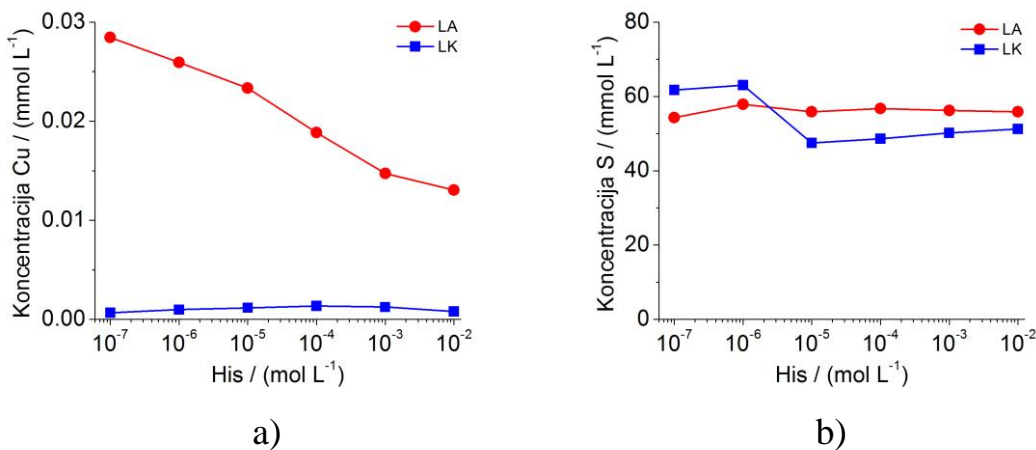
Količine bakra koje se oslobode za vreme ciklične voltametrije u svim rastvorima sa histidinom su manje od količine bakra koja se oslobodi u sumpornoj kiselini bez histidina. Najmanja količina bakra se oslobodi u rastvoru histidina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ (Slika 6.33a). Kod ciklične voltametrije se javlja nagli pad koncentracije ukupnog sumpora u rastvoru histidina od 10^{-4} mol L⁻¹ (Slika 6.33b).

Količine bakra koje se oslobode u rastvore histidina različite koncentracije su veće kod anodne nego kod katodne polarizacije (Slika 6.34a). Sa porastom koncentracije histidina, kod katodne polarizacije ne postoje velike promene koncentracija bakra, a kod anodne polarizacije se javlja kontinuirani pad koncentracije bakra. Kao i kod ciklične voltametrije, kod linearne anodne polarizacije se takođe oslobodi najmanja količina bakra u rastvoru histidina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹.



Slika 6.33. Koncentracije Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs⁻¹ u rastvorima histidina različite koncentracije

U sumpornoj kiselinu bez histidina i rastvoru histidina koncentracije 10⁻⁶ mol L⁻¹, koncentracija ukupnog sumpora je veća pri katodnoj, nego pri anodnoj polarizaciji, a u rastvorima veće koncentracije je obrnuto (Slika 6.34b).

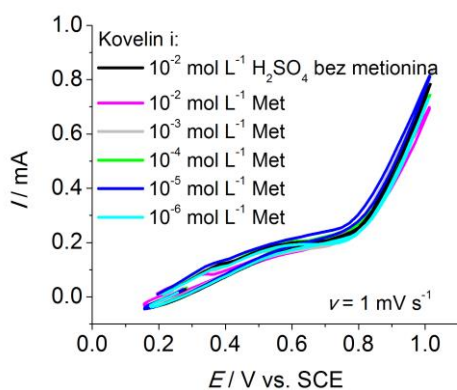


Slika 6.34. Koncentracije Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs⁻¹ u rastvorima histidina različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

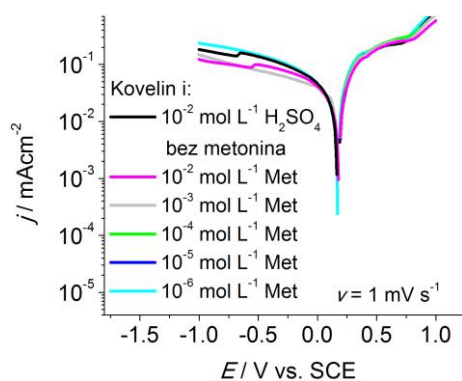
6.2.2.3. Elektrohemijska ispitivanja uticaja metionina na rastvaranje kovelina

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije metionina na rastvaranje kovelina cikličnom voltametrijom su prikazani na slici 6.35. Sa slike se vidi da metionin u oblasti korozionog potencijala ne utiče ili slabo utiče na rastvaranje kovelina.

Rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja koncentracije metionina na rastvaranje kovelina su prikazani na slici 6.36. Sa slike se vidi da metionin ne utiče ili slabo utiče na rastvaranje kovelina u oblasti korozionog potencijala.



Slika 6.35. Ciklični voltamogrami za kovelin pri različitim koncentracijama metionina



Slika 6.36. Polarizacione krive za kovelin pri različitim koncentracijama metionina

Izračunate vrednosti inhibitornog efekta prikazane u tabeli 6.8 pokazuju da rastvori metionina veće koncentracije deluju inhibitorno na rastvaranje kovelina.

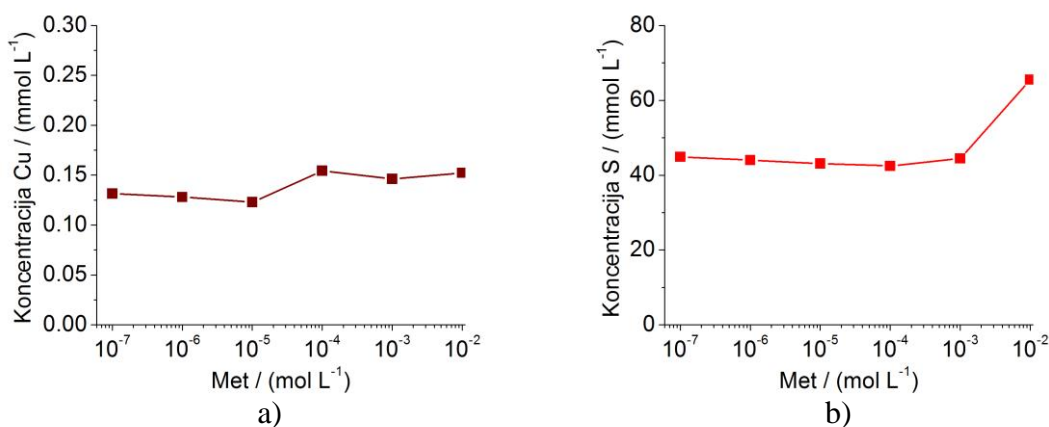
Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina u prisustvu metionina

Na slikama 6.37-6.38 su prikazani rezultati analize sadržaja bakra i ukupnog sumpora u rastvorima metionina nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina.

Tabela 6.8. Polarizacioni podaci za kovelin i različite koncentracije metionina u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄. Korozijski potencijal (E_{corr}), korozijska gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitorski efekat (%IE)

C_{Met} mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
0	0.170	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.279	-0.212	-
$1 \cdot 10^{-6}$	0.174	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.433	-0.188	-
$1 \cdot 10^{-5}$	0.174	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.260	-0.170	-
$1 \cdot 10^{-4}$	0.174	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.502	-0.189	20.00
$1 \cdot 10^{-3}$	0.174	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.269	-0.679	20.00
$1 \cdot 10^{-2}$	0.178	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.425	-0.369	26.67

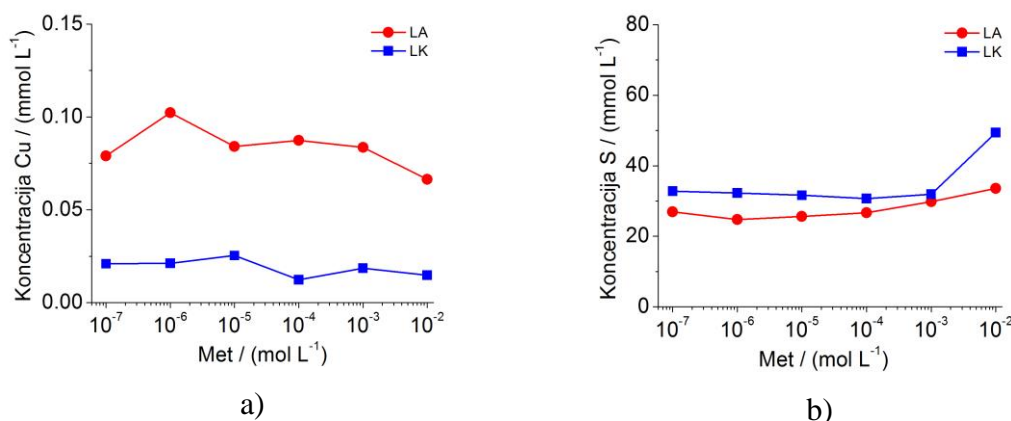
Kod ciklične voltametrije se javlja primetan rast koncentracije bakra pri koncentraciji 10^{-4} mol L⁻¹ metionina (Slika 6.37a). Količina ukupnog sumpora kod ciklične voltametrije blago pada sa porastom koncentracije metionina do 10^{-4} mol L⁻¹, a zatim raste tako da se pri koncentraciji 10^{-2} mol L⁻¹ metionina javlja nagli skok i najveća koncentracija ukupnog sumpora (Slika 6.37b).



Slika 6.37. Koncentracije Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs⁻¹ u rastvorima metionina različite koncentracije

Količina bakra koja se oslobodi kod anodne polarizacije je uvek veća nego kod katodne polarizacije u svim rastvorima metionina (Slika 6.38a).

Za koncentracije ukupnog sumpora je obrnuto, koncentracije dobijene kod katodne polarizacije su veće nego kod anodne polarizacije u svim rastvorima metionina (Slika 6.38b).

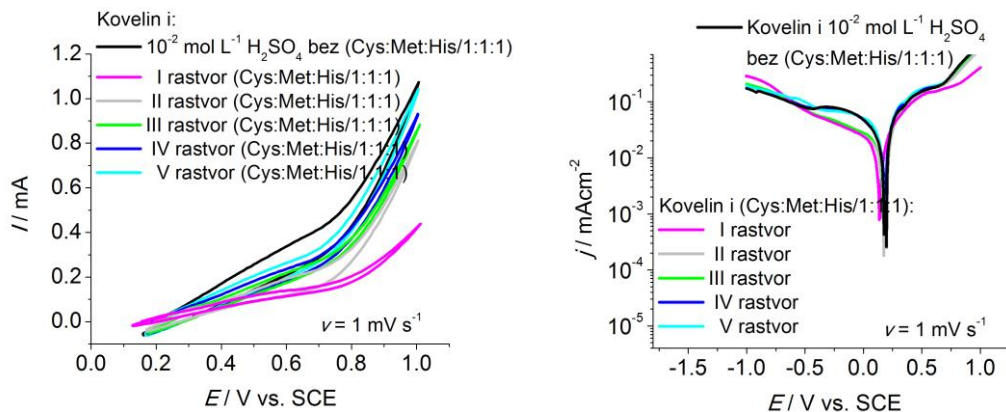


Slika 6.38. Koncentracije Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima metionina različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

6.2.2.4. Elektrohemijaska ispitivanja uticaja mešavine sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molskom odnosu 1:1:1 na rastvaranje kovelina

Rezultati ispitivanja uticaja različitih koncentracija rastvora Cys:Met:His/1:1:1 na rastvaranje kovelina cikličnom voltametrijom su prikazani na slici 6.39. Na njoj se može videti da II-V rastvori amino-kiselina Cys:Met:His/1:1:1 imaju inhibitorno dejstvo u oblasti korozionog potencijala, a da I rastvor Cys:Met:His/1:1:1 ima u početku aktivatorsko dejstvo, a zatim inhibitorno.

Na slici 6.40 su prikazani rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja rastvora Cys:Met:His/1:1:1 na rastvaranje kovelina. Sa slike se može videti da rastvori I-III Cys:Met:His/1:1:1 vrše katodnu inhibiciju rastvaranja kovelina.



Slika 6.39. Ciklični voltamogrami za kovelin pri različitim koncentracijama Cys:Met:His/1:1:1

Slika 6.40. Polarizacione krive za kovelin pri različitim koncentracijama rastvora Cys:Met:His/1:1:1

Izračunate vrednosti inhibitornog efekta u tabeli 6.9 pokazuju da rastvori Cys:Met:His/1:1:1 deluju inhibitorno na rastvaranje kovelina.

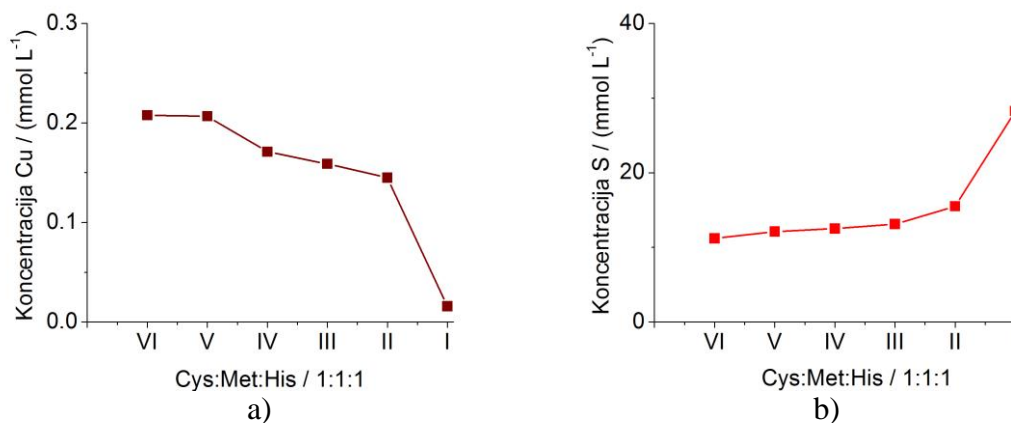
Tabela 6.9. Polarizacioni podaci za kovelin i različite koncentracije Cys:Met:His /1:1:1 u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄. Korozioni potencijal (E_{corr}), koroziona gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitorni efekat (%IE)

$C_{\text{Cys:Met:His/1:1:1}}$ mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
0	0.186	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.288	-0.182	-
V	0.186	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.299	-0.148	14.29
IV	0.186	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.330	-0.422	14.29
III	0.186	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.356	-0.123	21.42
II	0.186	$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.126	-0.093	64.28
I	0.137	$4.7 \cdot 10^{-4}$	0.176	-0.171	66.42

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina u prisustvu Cys:Met:His / 1:1:1

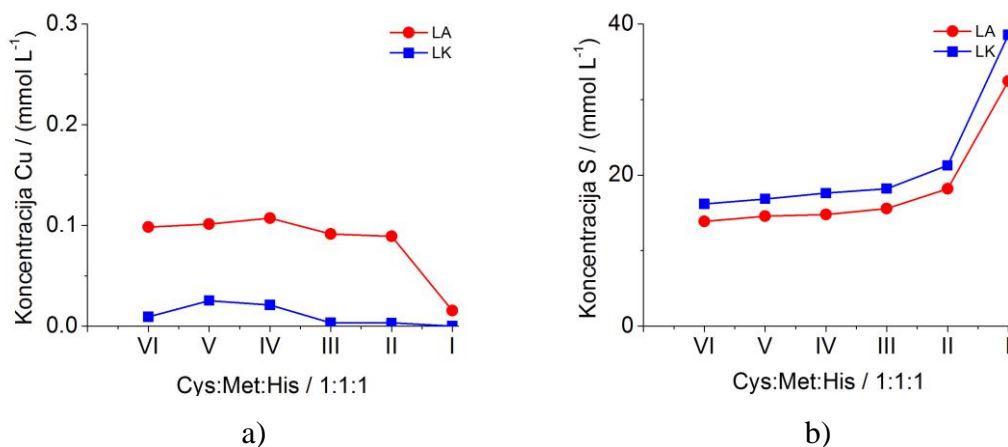
Koncentracije bakra i ukupnog sumpora u rastvorima Cys:Met:His/1:1:1 različite koncentracije nakon tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom su prikazane

na slici 6.41. Sa slike se vidi da koncentracija bakra opada (Slika 6.41a), a koncentracija sumpora raste sa porastom koncentracije rastvora (Slika 6.41b).



Slika 6.41. Koncentracije Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His / 1:1:1 različite koncentracije

Na slici 6.42. su prikazane koncentracije bakra i ukupnog sumpora za različite koncentracije rastvora Cys:Met:His / 1:1:1 nakon linearne voltametrije. Koncentracije



Slika 6.42. Koncentracije Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:1 različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna.

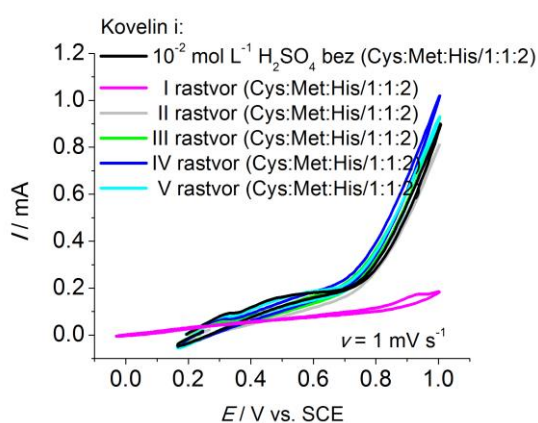
bakra za vreme anodne polarizacije su veće nego kod katodne polarizacije u svim rastvorima Cys:Met:His / 1:1:1 (Slika 6.42a), a za koncentracije ukupnog sumpora je situacija obrnuta (Slika 6.42b).

Najmanja koncentracija bakra, i kod anodne i kod katodne polarizacije je u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1 (Slika 6.42a), što je u skladu sa inhibitornim efektom ovog rastvora prikazanog na slici 6.40 i proračunatim ukupnim efektom inhibicije u tabeli 6.9. Nasuprot koncentraciji bakra, u tom rastvoru je najveća koncentracija ukupnog sumpora kako kod anodne tako i kod katodne polarizacije (Slika 6.42b).

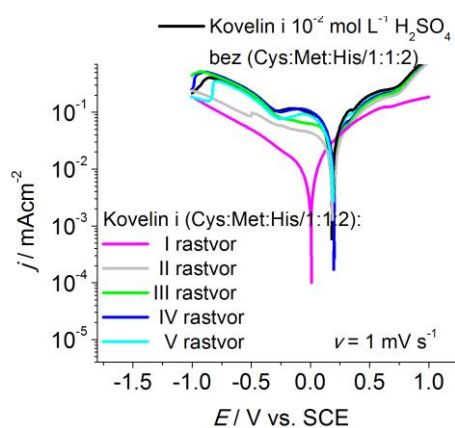
6.2.2.5. Elektrohemijska ispitivanja uticaja mešavine sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molaskom odnosu 1:1:2 na rastvaranje kovelina

Rezultati ispitivanja uticaja mešavine amino-kiselina Cys:Met:His/1:1:2 na rastvaranje kovelina cikličnom voltametrijom su prikazani na slici 6.43. U V-II rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 nema velike razlike u izgledu voltamograma u odnosu na sumpornu kiselinu bez prisustva amino-kiselina. Međutim, voltamogram za I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 se veoma razlikuje od voltamograma u II-V rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 i u oblasti korozionog potencijala i na višim vrednostima potencijala.

Rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja koncentracije mešavine svih



Slika 6.43. Ciklični voltamogrami za kovelin pri različitim koncentracijama (Cys:Met:His)/1:1:2



Slika 6.44. Polarizacione krive za kovelin pri različitim koncentracijama (Cys:Met:His)/1:1:2

amino-kiselina u molskom odnosu 1:1:2 na rastvaranje kovelina su prikazani na slici 6.44. Na slici se mogu primetiti značajna smanjenja gustine struja na anodnim i katodnim Tafelovim krivama u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2, što ukazuje da pomenuti rastvor deluje i kao anodni i kao katodni inhibitor na rastvaranje kovelina.

Proračunate vrednosti inhibitornog efekta (Tabela 6.10) pokazuju da rastvor mešavine amino-kiselina Cys:Met:His/1:1:2 deluje inhibitorno na rastvaranje kovelina.

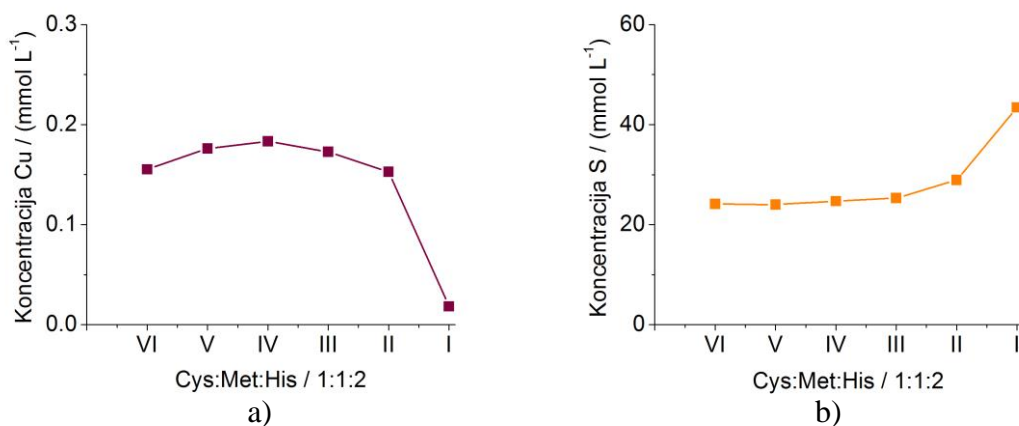
Tabela 6.10. Polarizacioni podaci za kovelin i različite koncentracije Cys:Met:His /1:1:2 u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄. Korozioni potencijal (E_{corr}), koroziona gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitorni efekat (%IE)

$C_{\text{Cys:Met:His/1:1:2}}$ mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
0	0.185	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.188	-0.195	-
V	0.185	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.615	-0.282	-
IV	0.185	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.512	-0.170	21.42
III	0.185	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.269	-0.096	21.42
II	0.185	$5.5 \cdot 10^{-4}$	0.115	-0.130	60.71
I	0.006	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.226	-0.383	67.14

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina u prisustvu Cys:Met:His / 1:1:2

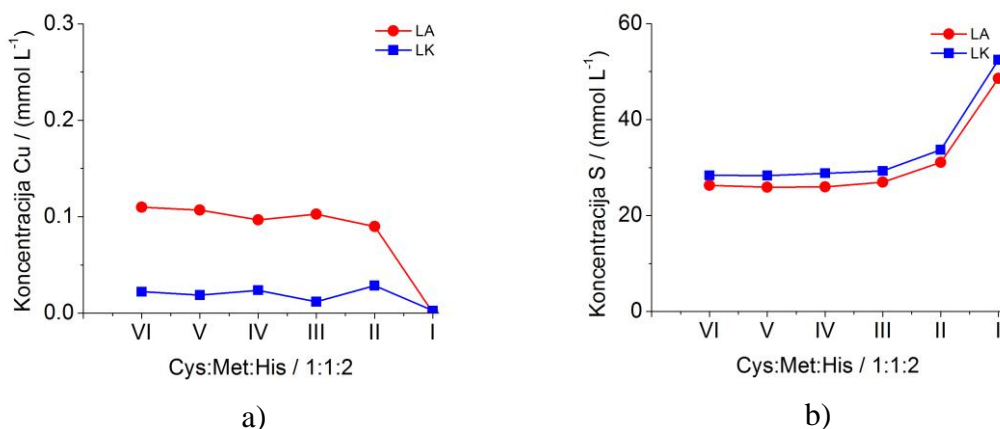
Koncentracije bakra i ukupnog sumpora u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije nakon tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} su prikazane na slici 6.45. Kao i u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1 (Slika 6.41a), i u rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 iste koncentracije se može primetiti nagli pad koncentracije bakra (Slika 6.45a). S druge strane se u oba pomenuta rastvora najveće koncentracije može primetiti značajan rast koncentracija ukupnog sumpora (Slika 6.45b i Slika 6.41b).

Na slici 6.46 su prikazane koncentracije bakra i ukupnog sumpora za različite koncentracije Cys:Met:His/1:1:2 nakon linearne voltametrije. Na slici se ne uočavaju



Slika 6.45. Koncentracije Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His / 1:1:2 različite koncentracije.

velike promene koncentracija bakra u V-II rastvorima Cys:Met:His/1:1:2, a koncentracije bakra u njima su veće kod anodne polarizacije nego kod katodne. U I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 su koncentracije kod anodne i katodne polarizacije približne (Slika 6.46a). Koncentracije ukupnog sumpora kod katodne polarizacije su veće nego kod anodne u svim rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 (Slika 6.46b).



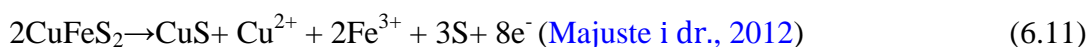
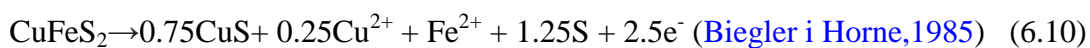
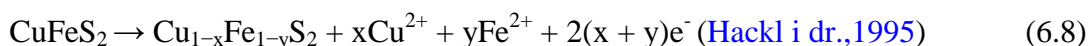
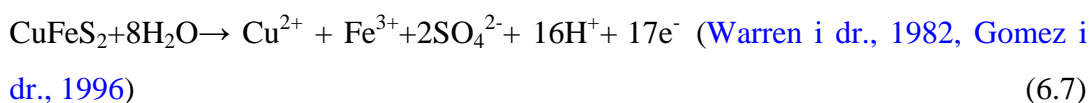
Slika 6.46. Koncentracije Fe (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

Upoređivanjem rezultata hemijske analize rastvora nakon elektrohemijskog tretiranja pirita i kovelina može se primetiti da postoji bitna razlika u njihovom elektrohemijskom ponašanju. Kada se pirit elektrohemijski rastvara, količine gvožđa koje se oslobode iz pirita za vreme anodne polarizacije su uvek manje ili približne količinama kod katodne polarizacije u svim ispitivanim amino-kiselinama. S druge strane, kod kovelina je za količine oslobođenog bakra situacija obrnuta, odnosno količine bakra koje se oslobode iz kovelina za vreme anodne polarizacije su uvek veće ili približne količinama kod katodne polarizacije u svim ispitivanim amino-kiselinama.

6.2.3. ELEKTROHEMIJSKA ISPITIVANJA UTICAJA AMINO-KISELINA NA RASTVARANJE HALKOPIRITA

Pod uticajem vazduha, na površini halkopirita nastaje mešavina oksida bakra, FeOOH i sulfata. Površinska oksidacija halkopirita u vodenom rastvoru zavisi od pH vrednosti rastvora. Na niskim pH vrednostima je zastupljeno gvožđe (hidroksi) sulfat, a na visokim FeOOH (Todd i dr., 2003).

Za vreme elektrohemijske oksidacije i oksidativnog luženja mogu da se odvijaju sledeće reakcije rastvaranja halkopirita:



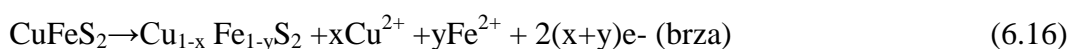
Prema Holliday i Richmond (1990) najpre nastaju joni bakra i FeS₂ (reakcije 6.12 i 6.13), a zatim adsorbovani joni bakra mogu da reaguju sa FeS₂ ili CuFeS₂ (reakcije 6.14 i 6.15):



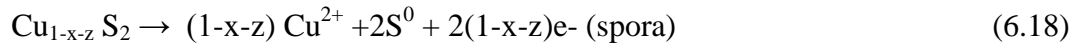
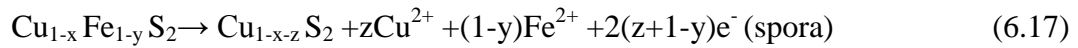
ili



Na osnovu izučavanja oksidacije halkopirita u sulfatnoj sredini pod pritiskom u temperaturnom opsegu 110–220°C, Hackl i dr., 1995. su pretpostavili da se luženje i pasivizacija halkopirita u sulfatnoj sredini sastoje iz brže i sporije reakcije:



$$y \gg x, x+y \sim 1$$

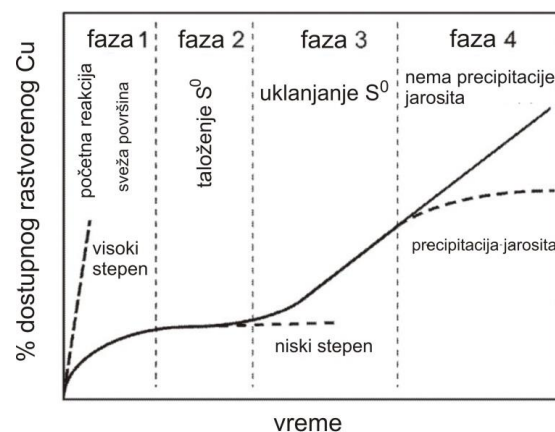


[Crundwell, 1988](#) smatra da u halkopiritu najpre dolazi do raskidanja Fe-S veza, a zatim Cu-S veze, prema sledećim jednačinama:



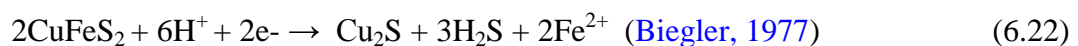
Luženjem pod pritiskom brzo dolazi do kovelinizacije halkopirita ([Muszer i dr., 2013](#), [Zeng i dr., 2013](#)). Prema [Zhao i dr., 2015](#) se halkopirit u kiseloj sredini prvo redukuje do bornita, a zatim oksiduje u kovelin. Za razliku od [Zhao i dr., 2015](#), rezultati [Arce i González, 2013](#) su pokazali da bornit nije intermedijerna vrsta za vreme redukcije halkopirita već halkozin.

[Klauber, 2008](#) je predložio četvorostepeni model rastvaranja halkopirita za uopšteno rastvaranja halkopirita (Slika 6.47). Nakon prve faze, sve vreme je prisutan sumpor koji ometa transport elektrona. Kada sumpor počinje da se rastvara, javlja se linearna zavisnost. Ako nema precipitacije jarosita, nastavlja se linearna zavisnost, a ukoliko se to desi javlja se parabola.



Slika 6.47. Četvorostepeni model rastvaranja halkopirita ([Klauber, 2008](#))

Elektrolitička redukcija halkopirita u kiselom rastvoru može da se odvija prema sledećoj reakciji:

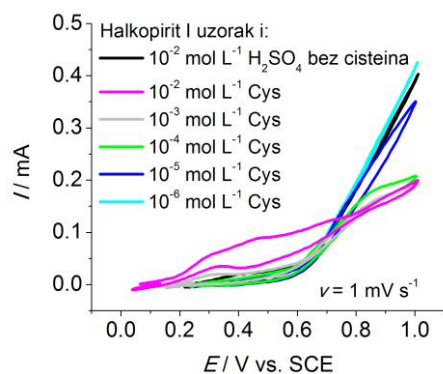


6.2.3.1. Elektrohemijska ispitivanja uticaja cisteina na rastvaranje halkopirita

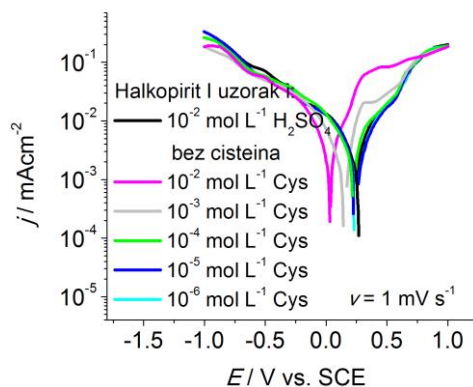
6.2.3.1.1 Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje uzorka I halkopirita

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje uzorka I halkopirita cikličnom voltametrijom prikazani su na slici 6.48. Na slici se može videti da se u rastvoru cisteina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ povećava anodna struja u oblasti korozionog potencijala, odnosno da on pospešuje rastvaranje uzorka I halkopirita.

Rezultati potenciodinamičkih merenja ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje uzorka I halkopirita su prikazani na slici 6.49. Na slici se može videti da se sa povećanjem koncentracije cisteina povećavaju gustine anodnih struja u oblasti korozionog potencijala, a da je najveće povećanje gustine struje u rastvoru cisteina



Slika 6.48. Ciklični voltamogrami za uzorak I halkopirita pri različitim koncentracijama cisteina



Slika 6.49. Polarizacione krive za uzorak I halkopirita pri različitim koncentracijama cisteina

koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ u oblasti potencijala $\approx 0.28-0.45$ V. S druge strane se sa povećanjem koncentracije cisteina smanjuju gustine katodnih struja u oblasti korozionog potencijala, a najveće smanjenje je u rastvorima koncentracije $10^{-3}-10^{-2}$ mol L⁻¹ Cys.

Proračunom inhibitorynog efekta se dobija da je ukupni efekat većih koncentracija cisteina na rastvaranje uzorka I halkopirita inhibirajući (Tabela 6.11)

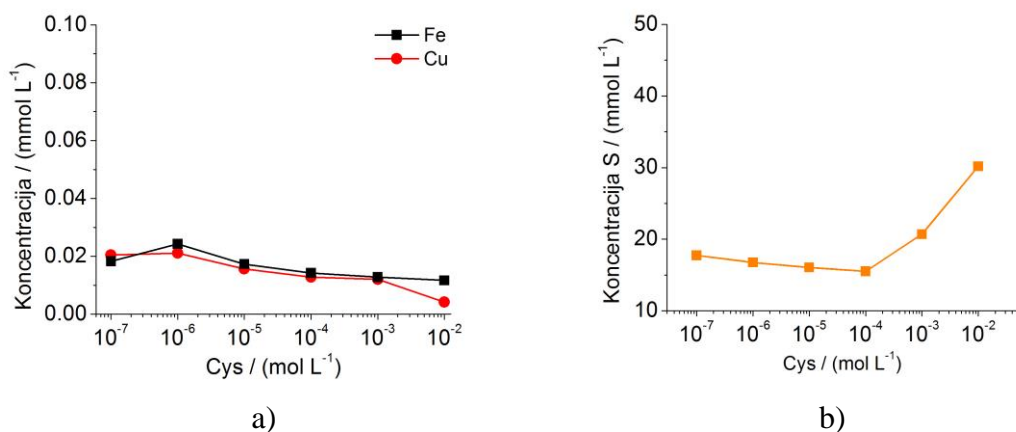
Tabela 6.11. Polarizacioni podaci za uzorak I halkopirita i različite koncentracije cisteina u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄. Korozijski potencijal (E_{corr}), korozijska gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitoryni efekat (%IE)

C_{Cys} mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
0	0.253	$1 \cdot 10^{-3}$	0.046	-0.034	-
10^{-6}	0.249	$1 \cdot 10^{-3}$	0.038	-0.029	-
10^{-5}	0.245	$1 \cdot 10^{-3}$	0.030	-0.034	-
10^{-4}	0.229	$1 \cdot 10^{-3}$	0.046	-0.037	-
10^{-3}	0.155	$7.7 \cdot 10^{-4}$	0.047	-0.026	23
10^{-2}	0.035	$7.4 \cdot 10^{-4}$	0.039	-0.051	26

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita u prisustvu cisteina

Koncentracije bakra, gvožđa i ukupnog sumpora u rastvorima cisteina različite koncentracije za vreme elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita cikličnom voltametrijom su prikazane na slici 6.50. Na njoj se može videti da su koncentracije gvožđa veće od koncentracije bakra u svim rastvorima cisteina (Slika 6.50a). Koncentracija ukupnog sumpora opada u rastvorima cisteina koncentracije 10^{-6} - 10^{-4} mol L⁻¹, a zatim sa daljim povećanjem koncentracije cisteina intenzivno rastu i koncentracije ukupnog sumpora (slika 6.50b).

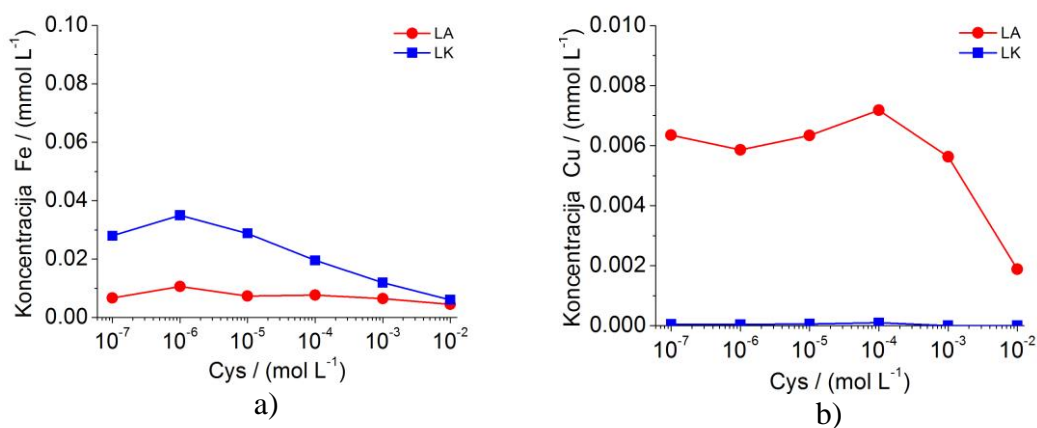
Na slici 6.51. na kojoj su prikazane količine gvožđa i bakra koje se oslobode u rastvore cisteina za vreme linearne voltetrije se može videti da su koncentracije gvožđa u rastvorima cisteina koncentracije 10^{-6} - 10^{-3} mol L⁻¹ kod anodne polarizacije niže nego kod katodne. U rastvoru cisteina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ vrednosti koncentracija gvožđa kod anodne i katodne polarizacije su približne (Slika 6.51a).



Slika 6.50. Koncentracije Fe, Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijškog tretiranja uzorka I halkopirita cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima cisteina različite koncentracije

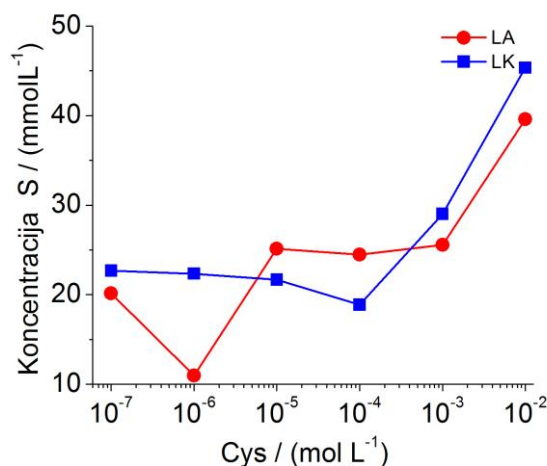
Koncentracije bakra su u svima rastvorima cisteina veće kod anodne nego kod katodne polarizacije (Slika 6.51b)

Za vreme anodne polarizacije se javljaju velike oscilacije koncentracije ukupnog sumpora sa promenom koncentracije cisteina (Slika 6.52). Sa povećanjem koncentracije cisteina se javlja najpre nagli pad, zatim nagli rast, stagnacija i ponovo



Slika 6.51. Koncentracije Fe (a) i Cu (b) nakon elektrohemijškog tretiranja uzorka I halkopirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima cisteina različite koncentracije LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

nagli rast koncentracije ukupnog sumpora. Koncentracije ukupnog sumpora su u rastvorima cisteina koncentracije 10^{-5} mol L⁻¹- 10^{-4} mol L⁻¹ veće kod anodne nego kod katodne polarizacije. U svim ostalim rastvorima cisteina je obrnuto.



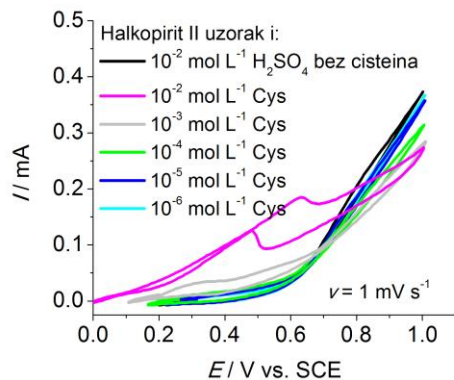
Slika 6.52. Koncentracije ukupnog S nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima cisteina različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

6.2.3.1.2 Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje uzorka II halkopirita

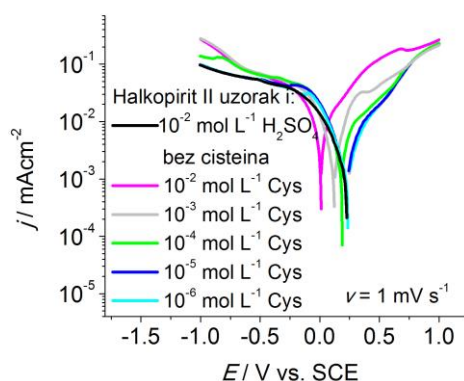
Rezultati ispitivanja uticaja cisteina na rastvaranje uzorka II halkopirita cikličnom voltametrijom su prikazani na slici 6.53. Rezultati pokazuju da koncentracije cisteina 10^{-2} mol L⁻¹ i 10^{-3} mol L⁻¹ pospešuju njegovo rastvaranje u oblasti korozionog potencijala.

Rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja koncentracije cisteina na rastvaranje uzorka II halkopirita su prikazani na slici 6.54. Na njoj se može videti da koncentracije cisteina 10^{-2} - 10^{-3} mol L⁻¹ pospešuju anodno, odnosno inhibiraju katodno rastvaranje uzorka II halkopirita u oblasti korozionog potencijala. Najveće povećanje gustine struje se javlja u rastvoru cisteina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ u oblasti potencijala ≈ 0.35 - 0.68V .

Rezultati u tabeli 6.12 dobijeni proračunom inhibitornog efekta pokazuju da je ukupan efekat cisteina na rastvaranje uzorka II halkopirita inhibirajući.



Slika 6.53. Ciklični voltamogrami za uzorak II halkopirita pri različitim koncentracijama cisteina



Slika 6.54. Polarizacione krive za uzorak II halkopirita pri različitim koncentracijama cisteina

Tabela 6.12. Polarizacioni podaci za uzorak II halkopirita i različite koncentracije cisteina u $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Korozijski potencijal (E_{corr}), korozijska gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibični efekat (% IE)

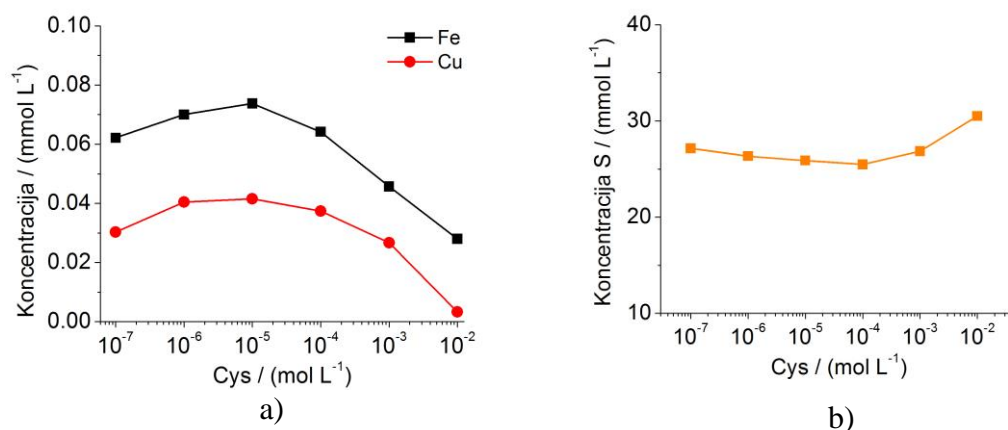
C_{Cys} mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
0	0.235	$1.20 \cdot 10^{-3}$	0.026	-0.030	-
$1 \cdot 10^{-6}$	0.228	$1.16 \cdot 10^{-3}$	0.035	-0.042	3.33
$1 \cdot 10^{-5}$	0.222	$1.14 \cdot 10^{-3}$	0.047	-0.052	5.00
$1 \cdot 10^{-4}$	0.183	$9.99 \cdot 10^{-4}$	0.086	-0.038	16.75
$1 \cdot 10^{-3}$	0.118	$9.30 \cdot 10^{-4}$	0.048	-0.056	22.50
$1 \cdot 10^{-2}$	0.018	$9.14 \cdot 10^{-4}$	0.089	-0.139	23.83

Hemijska analiza rastvora koji je nastao nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita u prisustvu cisteina

Na slikama 6.55-6.57 su prikazani rezultati hemijske analize sadržaja gvožđa, bakra i ukupnog sumpora u rastvorima cisteina nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita.

Sa slike 6.55a se može videti da je za vreme ciklične voltametrije koncentracija gvožđa uvek veća od koncentracije bakra. Za razliku od uzorka I visokoprocenatnog halkopirita gde su koncentracije gvožđa i bakra približne (Slika 6.50), kod uzorka II niskoprocenatnog halkopirita, koncentracije gvožđa su značajno veće od koncentracije bakra. To ukazuje da se verovatno rastvarao i pirit. Oblici zavisnosti za gvožđe i bakar su slični, a najmanje količine gvožđa i bakra su se oslobodile u rastvor 10^{-2} mol L⁻¹ cisteina (Slika 6.55a).

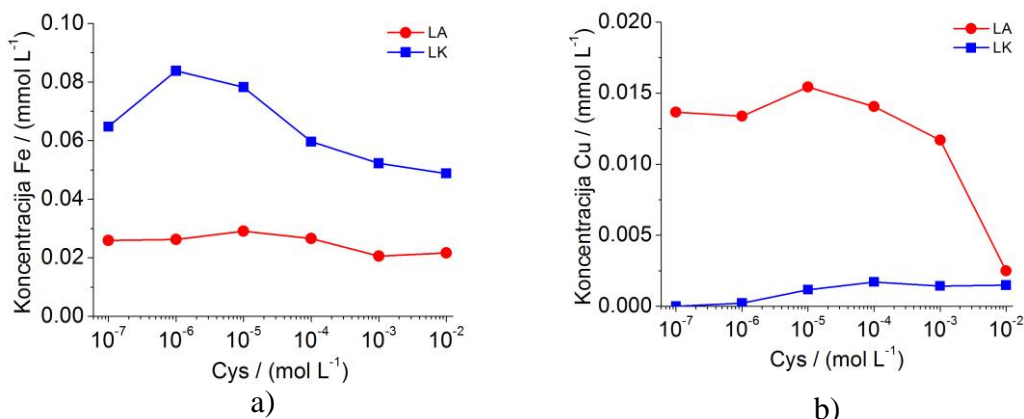
Kriva zavisnosti za ukupni sumpor (Slika 6.55b) je slična krivoj zavisnosti za sumpor kod uzorka I visokoprocenatnog halkopirita (Slika 6.50b). Koncentracije ukupnog sumpora se lagano smanjuju u rastvorima koncentracije 10^{-6} - 10^{-4} mol L⁻¹, a zatim značajno rastu sa povećanjem koncentracije cisteina (Slika 6.55b).



Slika 6.55. Koncentracije Fe, Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs⁻¹ u rastvorima cisteina različite koncentracije

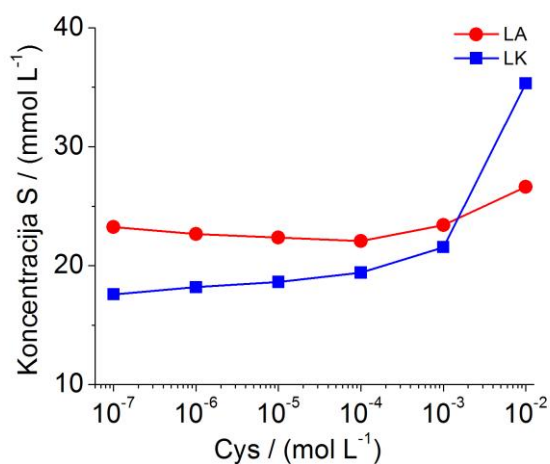
Rezultati hemijske analize rastvora nakon linearne voltametrije prikazani na slici 6.56 pokazuju da su kao i kod uzorka I halkopirita (Slika 6.51) količine gvožđa koje se oslobode za vreme anodne polarizacije manje od količina gvožđa kod katodne polarizacije (Slika 6.56a), dok je u slučaju bakra situacija obrnuta (Slika 6.56b).

Koncentracije ukupnog sumpora pri anodnoj polarizaciji su uvek veće od koncentracija pri katodnoj (Slika 6.57), osim u rastvoru cisteina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ gde je obrnuto.



Slika 6.56. Koncentracije Fe (a) i Cu (b) nakon elektrohemijškog tretiranja II uzorka halkopirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima cisteina različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

Kod uzorka visokoprocenog I halkopirita anodna koncentracija sumpora je niža od katodne (Slika 6.52.), a kod uzorka niskoprocenog II halkopirita je obrnuto u



Slika 6.57. Koncentracije ukupnog S nakon elektrohemijškog tretiranja uzorka II halkopirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima cisteina različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

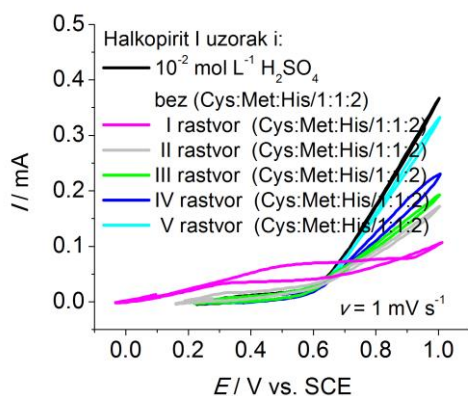
rastvoru sumporne kiseline bez cisteina (Slika 6.57). Upoređivanjem ovih rezultata sa rezultatima za pirit i kovelin se može primetiti da se uzorak visokoprocenatnog I halkopirita slično ponaša kao kovelin, a uzorak niskoprocenatnog II halkopirita kao pirit u rastvoru sumporne kiseline bez amino-kiselina.

6.2.3.2. Elektrohemijska ispitivanja uticaja sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molskom odnosu 1:1:2 na rastvaranje halkopirita

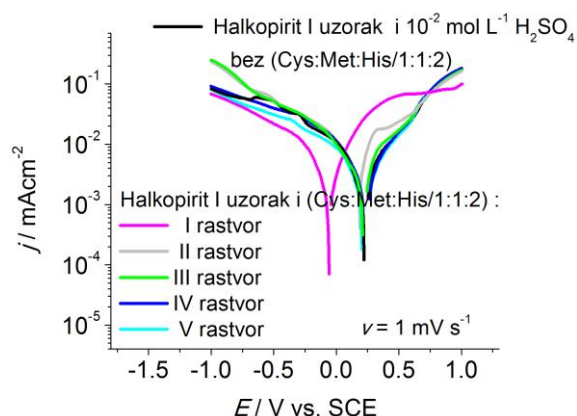
6.2.3.2.1. Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije rastvora Cys:Met:His / 1:1:2 na rastvaranje uzorka I halkopirita

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije mešavine sve tri amino-kiseline (Cys, Met, His) u molskom odnosu 1:1:2 na rastvaranje uzorka I halkopirita cikličnom voltametrijom prikazani su na slici 6.58. Rezultati pokazuju da I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 pospešuje rastvaranje uzorka I halkopirita u oblasti korozionog potencijala.

Rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja koncentracije rastvora Cys:Met:His/1:1:2 na rastvaranje uzorka I halkopirita su prikazani na slici 6.59. Sa



Slika 6.58. Ciklični voltamogrami za uzorak I halkopirita pri različitim koncentracijama Cys:Met:His/1:1:2



Slika 6.59. Polarizacione krive za uzorak I halkopirita pri različitim koncentracijama Cys:Met:His/1:1:2

slike se vidi da I-II rastvor Cys:Met:His/1:1:2 povećavaju gustinu anodnih struja na određenim potencijalima, a da I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 smanjuje gustinu katodne struje u čitavom opsegu ispitivanih potencijala.

Vrednosti inhibitornog efekta u tabeli 6.13 pokazuju da Cys:Met:His/1:1:2 inhibira rastvaranje uzorka I halkopirita.

Tabela 6.13. Polarizacioni podaci za uzorak I halkopirita i različite koncentracije Cys:Met:His/1:1:2 u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄. Korozijski potencijal (E_{corr}), korozijska gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitorni efekat (%IE)

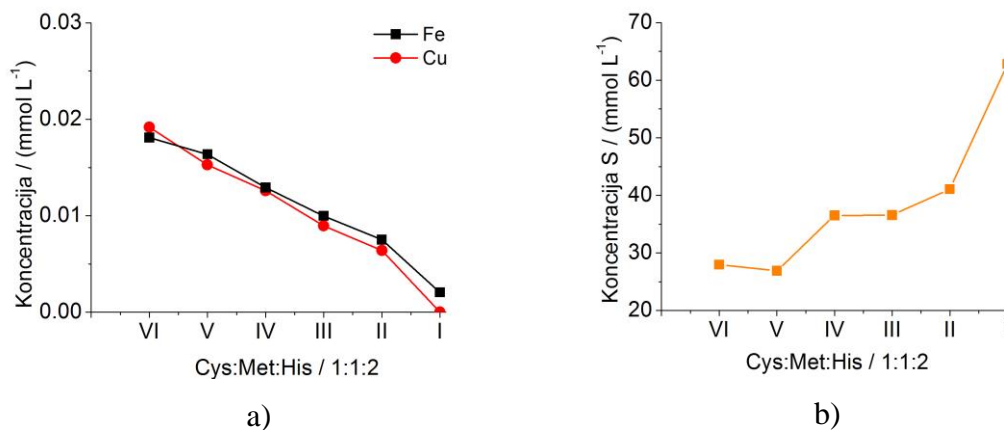
$C_{\text{Cys:Met:His/1:1:2}}$ mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
VI	0.229	$1.10 \cdot 10^{-3}$	0.035	-0.022	-
V	0.225	$1.00 \cdot 10^{-3}$	0.023	-0.023	9.09
IV	0.225	$8.20 \cdot 10^{-4}$	0.033	-0.026	25.45
III	0.225	$8.00 \cdot 10^{-4}$	0.051	-0.022	27.27
II	0.188	$7.55 \cdot 10^{-4}$	0.162	-0.072	31.36
I	-0.055	$6.30 \cdot 10^{-4}$	0.032	-0.027	42.72

Hemijska analiza rastvora Cys:Met:His/1:1:2 nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita

Na slikama 6.60-6.62 su prikazani rezultati hemijske analize sadržaja gvožđa, bakra i ukupnog sumpora u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita.

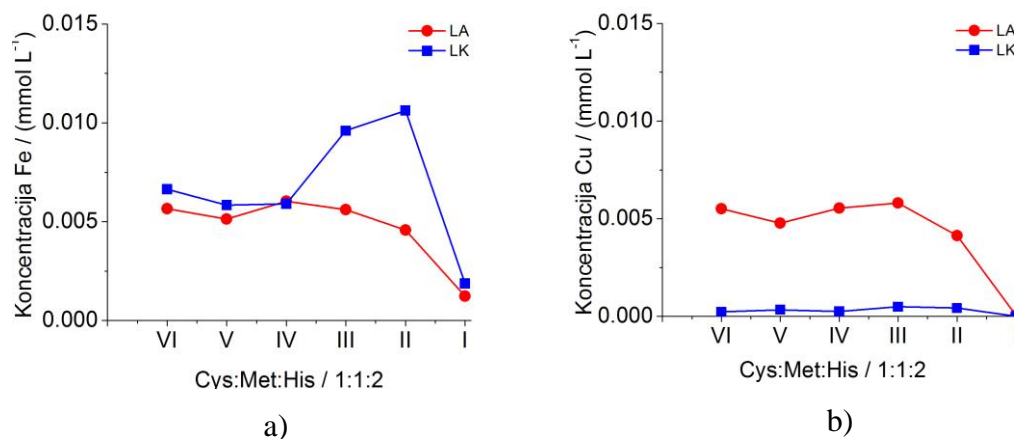
Sa slike 6.60 se može videti da je za vreme ciklične voltametrije koncentracija gvožđa veća ili približna koncentraciji bakra, a da koncentracije bakra i gvožđa opadaju (Slika 6.60a), a koncentracije ukupnog sumpora rastu sa porastom koncentracije rastvora Cys:Met:His/1:1:2 (Slika 6.60b).

Na slici 6.61a se može videti da su za vreme linerane voltametrije koncentracije gvožđa kod anodne polarizacije manje ili približne koncentracijama kod katodne polarizacije.



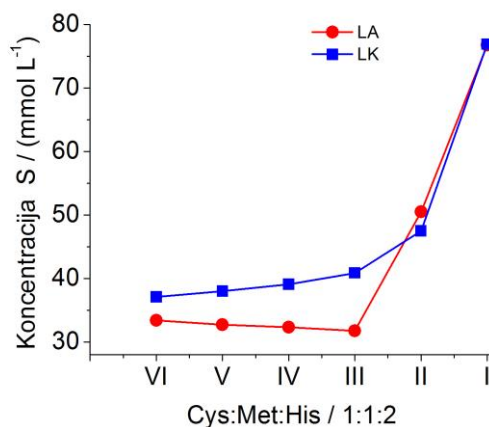
Slika 6.60. Koncentracije Fe, Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije

Za bakar se na slici 6.61b može videti da su koncentracije bakra kod anodne polarizacije u svim rastvorima veće nego kod katodne polarizacije, osim u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 kada dolazi do njihovog izjednačavanja.



Slika 6.61. Koncentracije Fe (a) i Cu (b) nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

Vrednosti koncentracije ukupnog sumpora su najveće i približne u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 i kod anodne i kod katodne polarizacije (Slika 6.62).



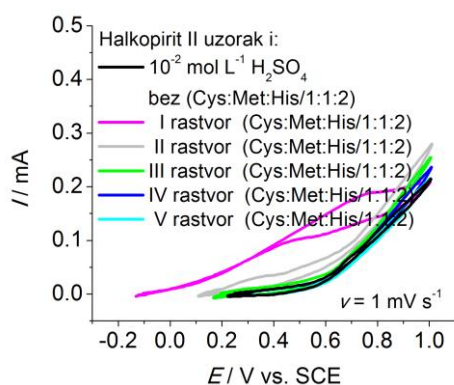
Slika 6.62. Koncentracije ukupnog S nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

6.2.3.2.2. Elektrohemijska ispitivanja uticaja koncentracije rastvora Cys:Met:His/1:1:2 na rastvaranje uzorka II halkopirita

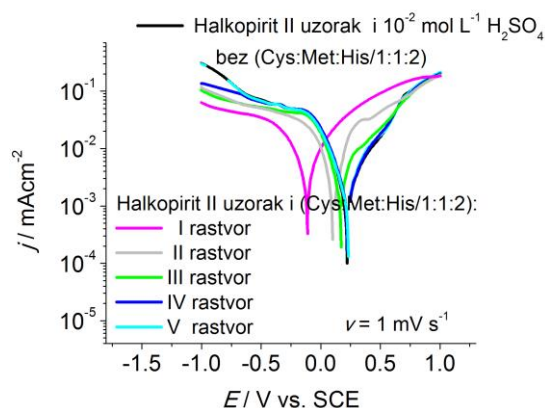
Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije rastvora Cys:Met:His/1:1:2 na rastvaranje uzorka II halkopirita cikličnom voltametrijom prikazani su na slici 6.63. Analizom cikličnih voltamograma se vidi da rastvori I-II Cys:Met:His/1:1:2 pospešuju rastvaranje uzorka II halkopirita.

Rezultati potenciodinamičkih merenja uticaja koncentracije rastvora Cys:Met:His/1:1:2 na rastvaranje uzorka II halkopirita su prikazani na slici 6.64. Na slici se vidi da I-III rastvori Cys:Met:His/1:1:2 povećavaju gustinu anodnih, a smanjuju gustinu katodnih struja u oblasti korozionog potencijala. Najveće smanjenje i povećanje istih se javlja u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2.

Vrednosti inhibitornog efekta u tabeli 6.14 pokazuju da je ukupni efekat rastvora Cys:Met:His/ 1:1:2 inhibirajući.



Slika 6.63. Ciklični voltamogrami za uzorak II halkopirita pri različitim koncentracijama Cys:Met:His/1:1:2



Slika 6.64. Polarizacione krive za uzorak II halkopirita pri različitim koncentracijama Cys:Met:His/1:1:2

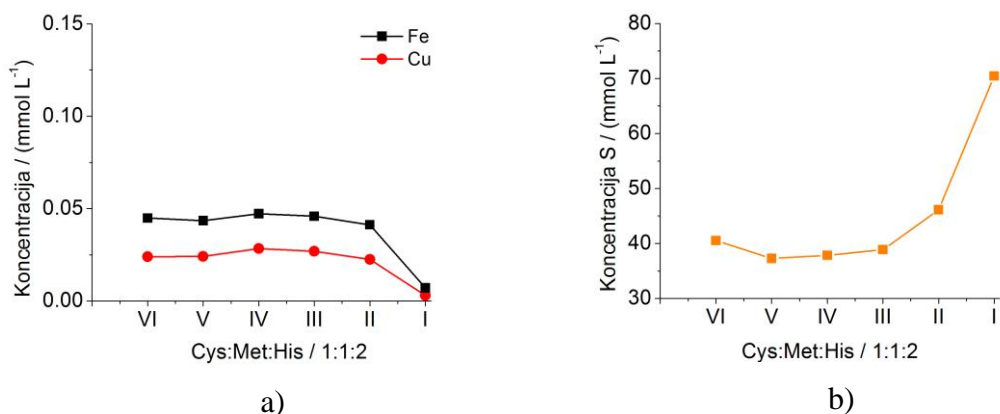
Tabela 6.14. Polarizacioni podaci za uzorak II halkopirita i različite koncentracije Cys:Met:His/1:1:2 u $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Korozioni potencijal (E_{corr}), koroziona gustina struje (j_{corr}), Tafelovi nagibi (b_c , b_a) i inhibitorski efekat (%IE)

$C_{\text{Cys:Met:His/1:1:2}}$ mol L ⁻¹	E_{corr} (V vs. SCE)	j_{corr} (mAcm ⁻²)	b_a (Vdec ⁻¹)	b_c (Vdec ⁻¹)	IE (%)
VI	0.219	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.029	-0.039	-
V	0.223	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.030	-0.034	9.09
IV	0.230	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.030	-0.029	9.09
III	0.173	$9.64 \cdot 10^{-4}$	0.053	-0.043	12.36
II	0.107	$9.08 \cdot 10^{-4}$	0.044	-0.043	17.45
I	-0.114	$5.64 \cdot 10^{-4}$	0.082	-0.066	48.73

Hemijska analiza rastvora Cys:Met:His/1:1:2 nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita

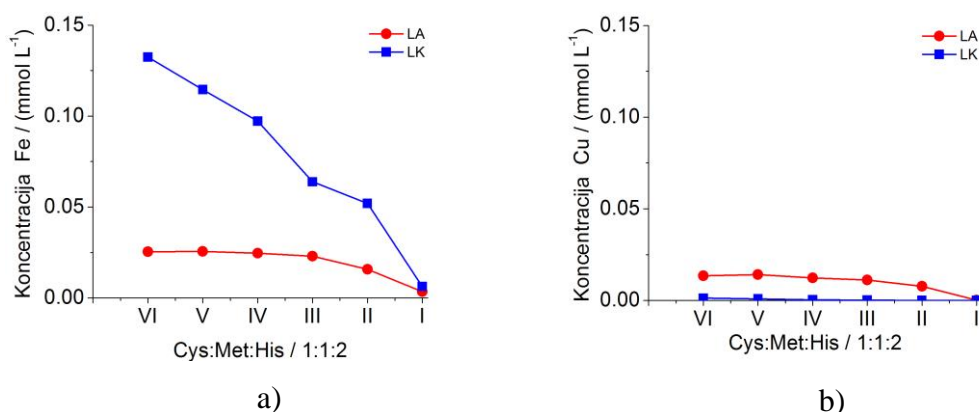
Na slici 6.65 su dati rezultati hemijske analize sadržaja gvožđa, bakra i ukupnog sumpora u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 nakon ciklične voltametrije. Sa slike se može videti da su koncentracije gvožđa veće od koncentracije bakra pri svim koncentracijama Cys:Met:His/1:1:2 (Slika 6.65a), osim u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 kada su

koncentracije gvožđa i bakra približne. Koncentracija ukupnog sumpora se smanjuje u najrazblaženijem rastvoru Cys:Met:His/1:1:2, a zatim raste sa porastom koncentracije rastvora Cys:Met:His/1:1:2 (Slika 6.65b).



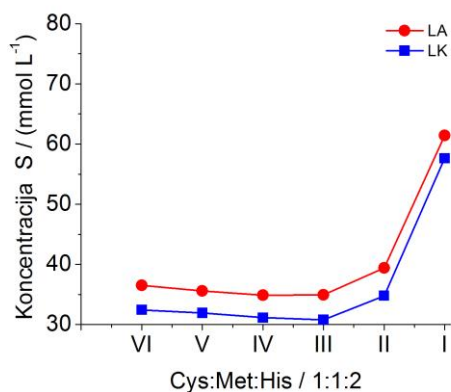
Slika 6.65. Koncentracije Fe, Cu (a) i ukupnog S (b) nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita cikličnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije.

Rezultati hemijske analize rastvora nakon potenciodinamičkih merenja pokazuju da su u II-V rastvorima Cys:Met:His/1:1:2, koncentracije gvožđa kod anodne polarizacije manje nego kod katodne (slika 6.66a), dok je u slučaju bakra situacija obrnuta (Slika 6.66b). U I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2, koncentracije gvožđa i bakra su kod anodne i katodne polarizacije približno iste.



Slika 6.66. Koncentracije Fe (a) i Cu (b) nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

Kod koncentracija ukupnog sumpora prikazane na slici 6.67 se može primetiti da su koncentracije sumpora veće pri anodnoj nego pri katodnoj polarizaciji.



Slika 6.67. Koncentracije ukupnog S nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita linearnom voltametrijom pri brzini polarizacije od 1mVs^{-1} u rastvorima Cys:Met:His/1:1:2 različite koncentracije. LA-linearna anodna; LK-linearna katodna

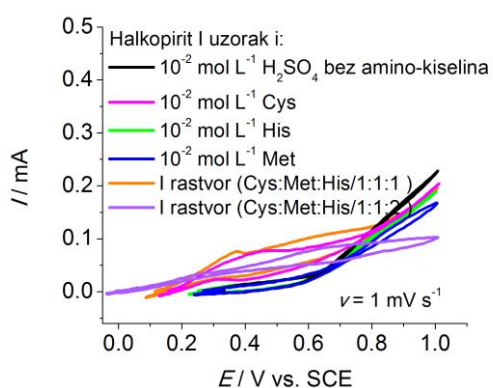
6.2.3.3. Uporedni prikaz elektrohemijskih ispitivanja uticaja amino-kiselina koncentracije $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ i I rastvora njihove mešavine na rastvaranje halkopirita

6.2.3.3.1 Uporedni prikaz ispitivanja uticaja amino-kiselina koncentracije $10^{-2}\text{ mol L}^{-2}$ i I rastvora njihove mešavine na rastvaranje uzorka I halkopirita

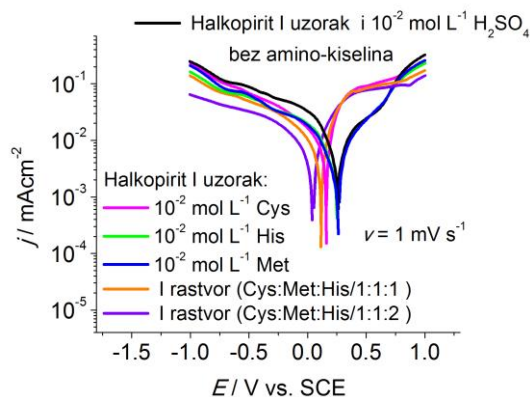
Na slici 6.68 je dat uporedni prikaz za sve tri amino-kiseline koncentracije $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ i I rastvora njihove mešavine za cikličnu voltametriju pri brzini od 1mVs^{-1} . Sa slike se vidi da u oblasti korozionog potencijala rastvori Cys, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 poboljšavaju rastvaranje halkopirita, a metionin i histidin ne utiču na njegovo rastvaranje.

Uporedni prikaz rezultata potenciodinamičkih merenja za sve amino-kiseline, pri brzini od 1mV s^{-1} dat je na slici 6.69. Na anodnim Tafelovim krivama za metionin i histidin se na uočavaju velike promene u odnosu na sumpornu kiselinu, dok se za

cistein, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 može primetiti da dolazi do anodnog pospešivanja rastvaranja uzorka I halkopirita. Katodne Tafelove krive pokazuju da svi rastvori amino-kiselina vrše katodnu inhibiciju rastvaranja uzorka I halkopirita.



Slika 6.68. Ciklična voltametrija za uzorak I halkopirita i sve amino-kiseline koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

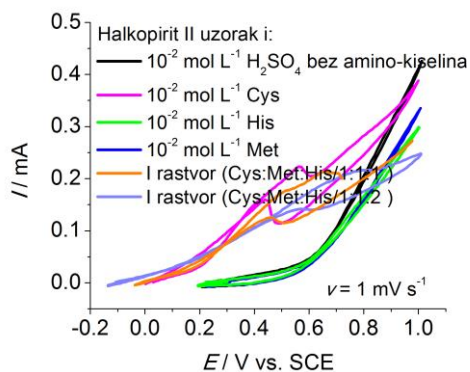


Slika 6.69. Polarizacione krive za uzorak I halkopirita i sve amino-kiseline koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

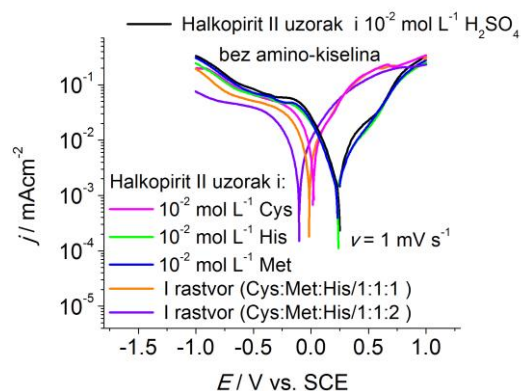
6.2.3.3.2. *Uporedni prikaz ispitivanja uticaja amino-kiselina koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i I rastvora njihove mešavine na rastvaranje uzorka II halkopirita*

Na slici 6.70. je dat uporedni prikaz za sve tri amino-kiseline koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i I rastvore njihovih mešavina za cikličnu voltametriju pri brzini polarizacije od 1 mV s^{-1} . Vidi se da kao i kod uzorka I halkopirita rastvori Cys, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 poboljšavaju rastvaranje, a metionin i histidin ne utiču na rastvaranje uzorka II halkopirita u oblasti korozionog potencijala.

Na slici 6.71 je dat uporedni prikaz za sve amino-kiseline koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i I rastvore njihovih mešavina za potenciodinamička merenja pri brzini polarizacije od 1 mV s^{-1} . Sa slike se vidi da se uzorak II halkopirita slično ponaša kao uzorak I halkopirita, tj. rastvori Cys, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 vrše intenzivnu anodnu aktivaciju i katodnu inhibiciju rastvaranja oba uzorka halkopirita. Međutim, takođe se može videti da postoji razlika u katodnom ponašanju uzorka halkopirita u prisustvu histidina i metionina. Metionin i histidin smanjuju katodne struje kod uzorka I halkopirita, a ne utiču na njih kod uzorka II halkopirita.



Slika 6.70. Ciklična voltametrija za uzorak II halkopirita i sve tri amino-kiseline koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$



Slika 6.71. Polarizacione krive za uzorak II halkopirita i različite amino-kiseline koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

U tabeli 15. su uporedno date vrednosti inhibitornih efekata amino-kiselina koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i I rastvora njihovih mešavina na rastvaranje uzoraka halkopirita.

Tabela 15. Inhibitorni efekat IE (%) amino-kiselina koncentracije $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i I rastvora njihovih mešavina na rastvaranje uzoraka halkopirita

$C_{\text{aminokiseline}}$ ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	IE (%)	
	Halkopirit I	Halkopirit II
H_2SO_4	-	-
His	9.09	9.23
Met	10.00	11.54
Cys	26.36	23.07
Cys:Met:His / 1:1:1 (rastvor I)	33.09	42.92
Cys:Met:His / 1:1:2 (rastvor I)	41.72	48.85

6.2.3.4. Ispitivanje uticaja promene brzine polarizacije na rastvaranje sulfidnih minerala u razblaženoj sumpornoj kiselini u rastvorima amino-kiselina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ i I rastvorima njihovih mešavina

Da bi se proverilo da li se dešavaju neke promene u rastvorima amino-kiselina propuštanjem struje kroz njih urađena je ciklična voltometrija za amino-kiseline koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ i I rastvore njihovih mešavina bez prisustva minerala. Na slici 6.72 su prikazani ciklični voltamogrami dobijeni na taj način. Sa slike se vidi da se amino-kiseline same po sebi ne oksiduju u oblasti korozionog potencijala.

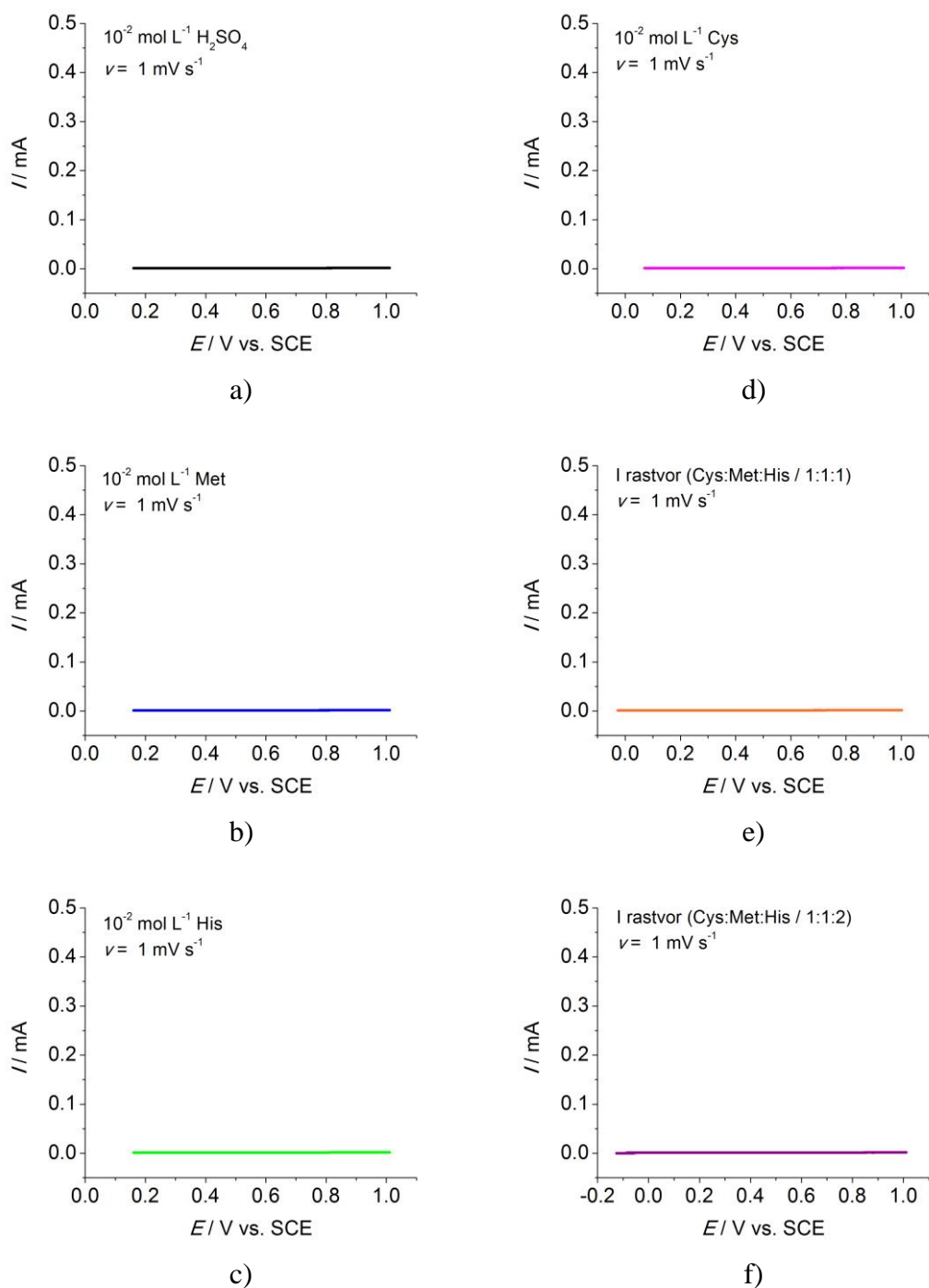
Na slikama 6.73, 6.75, 6.77 i 6.79 su prikazani ciklični voltamogrami koji su dobijeni elektrohemijским tretiranjem ispitivanih sulfidnih minerala u rastvorima amino-kiselina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ i I rastvorima njihovih mešavina pri različitim brzinama polarizacije (1 mV s^{-1} , 5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} i 20 mV s^{-1}).

Na cikličnim voltamogramima za pirit na slici 6.73 se može videti da se u rastvorima sumporne kiseline, histidina i metionina javlja jedan anodni pik, a u rastvorima cisteina, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 se javljaju dva anodna pika. U rastvorima cisteina, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 se pored anodnih pikova može primetiti i jedan redukcionni pik.

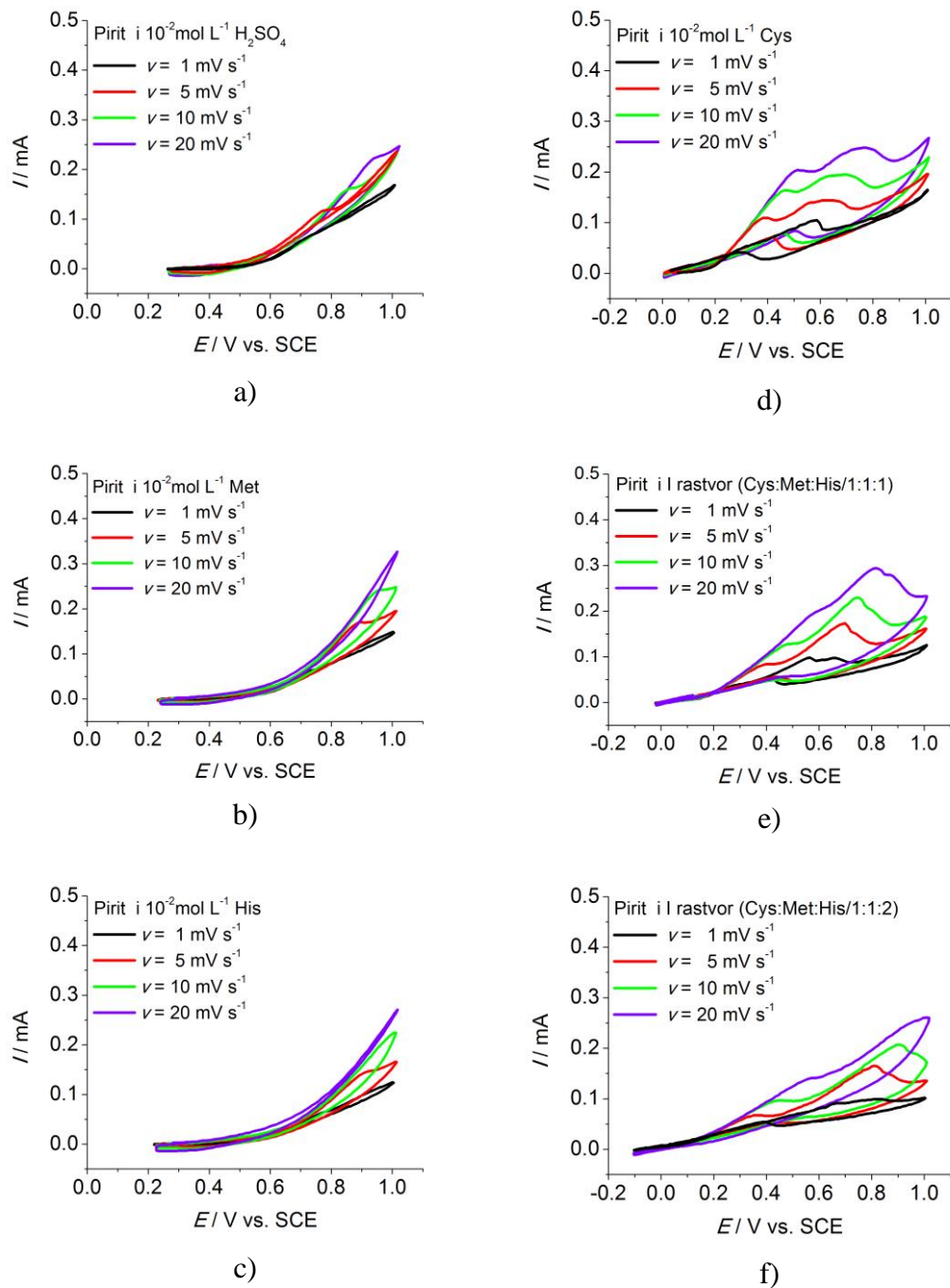
Kod cikličnih voltamograma za kovelin na slici 6.75 se vidi da se u prisustvu sumporne kiseline, histidina, metionina i cisteina javlja jedan anodni pik, a u prisustvu Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 se javljaju dva anodna pika.

Kod oba uzorka halkopirita se na cikličnim voltamogramima (Slika 6.77 i 6.79) javlja samo jedan anodni pik u prisustvu sumporne kiseline, histidina i metionina. Još jedan anodni i jedan katodni pik se javljaju u prisustvu cisteina, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 kod uzorka I halkopirita, a u prisustvu cisteina i Cys:Met:His/1:1:1 kod uzorka II halkopirita.

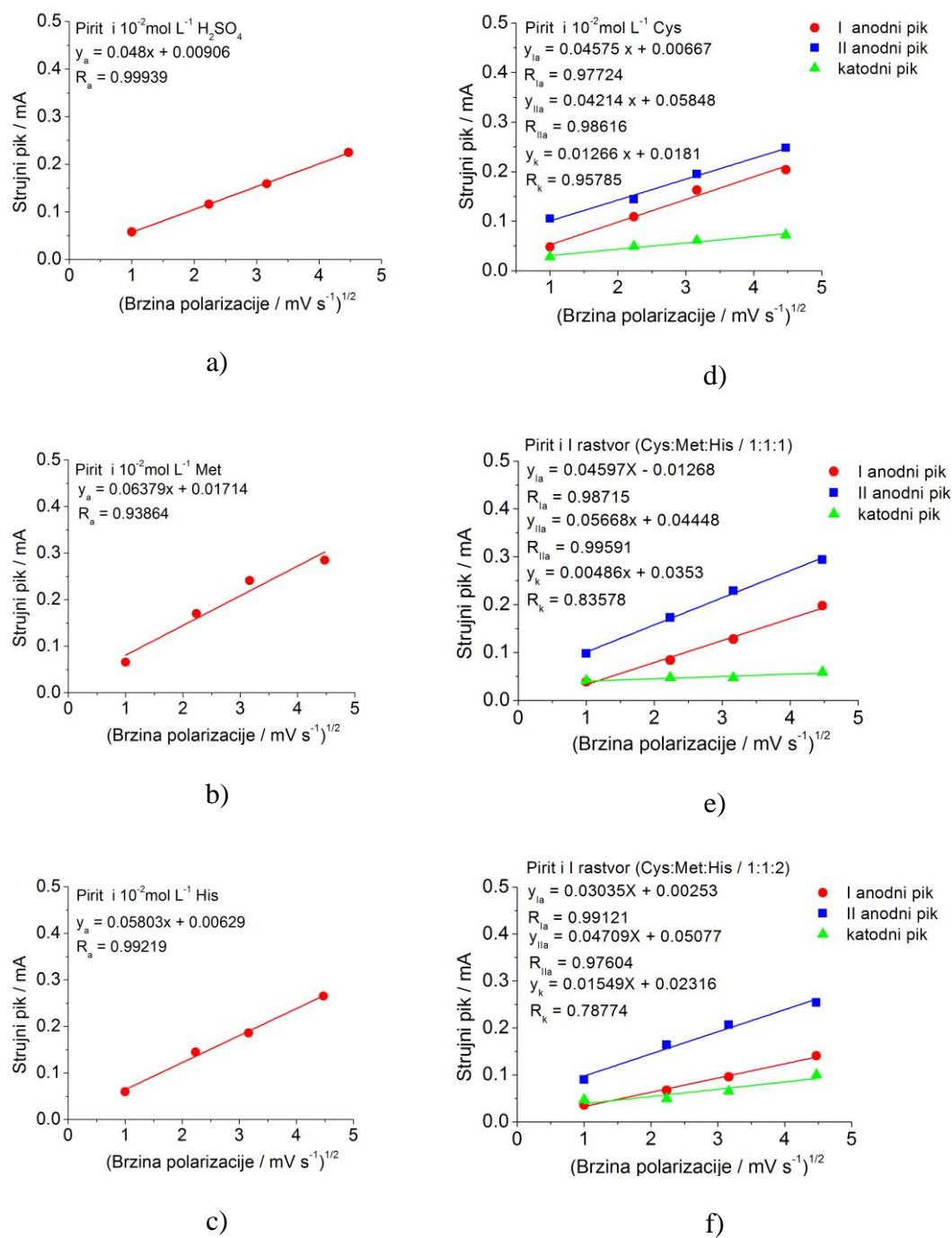
Na slikama 6.74, 6.76, 6.78 i 6.80 su prikazane zavisnosti strujnih pikova od brzine polarizacije. Na njima se može primetiti da su sve zavisnosti linearne, a to ukazuje da su procesi rastvaranja svih ispitivanih sulfidnih minerala kontrolisani difuzijom kako u sumpornoj kiselini bez amino-kiselina, tako i u svim rastvorima amino-kiselina.



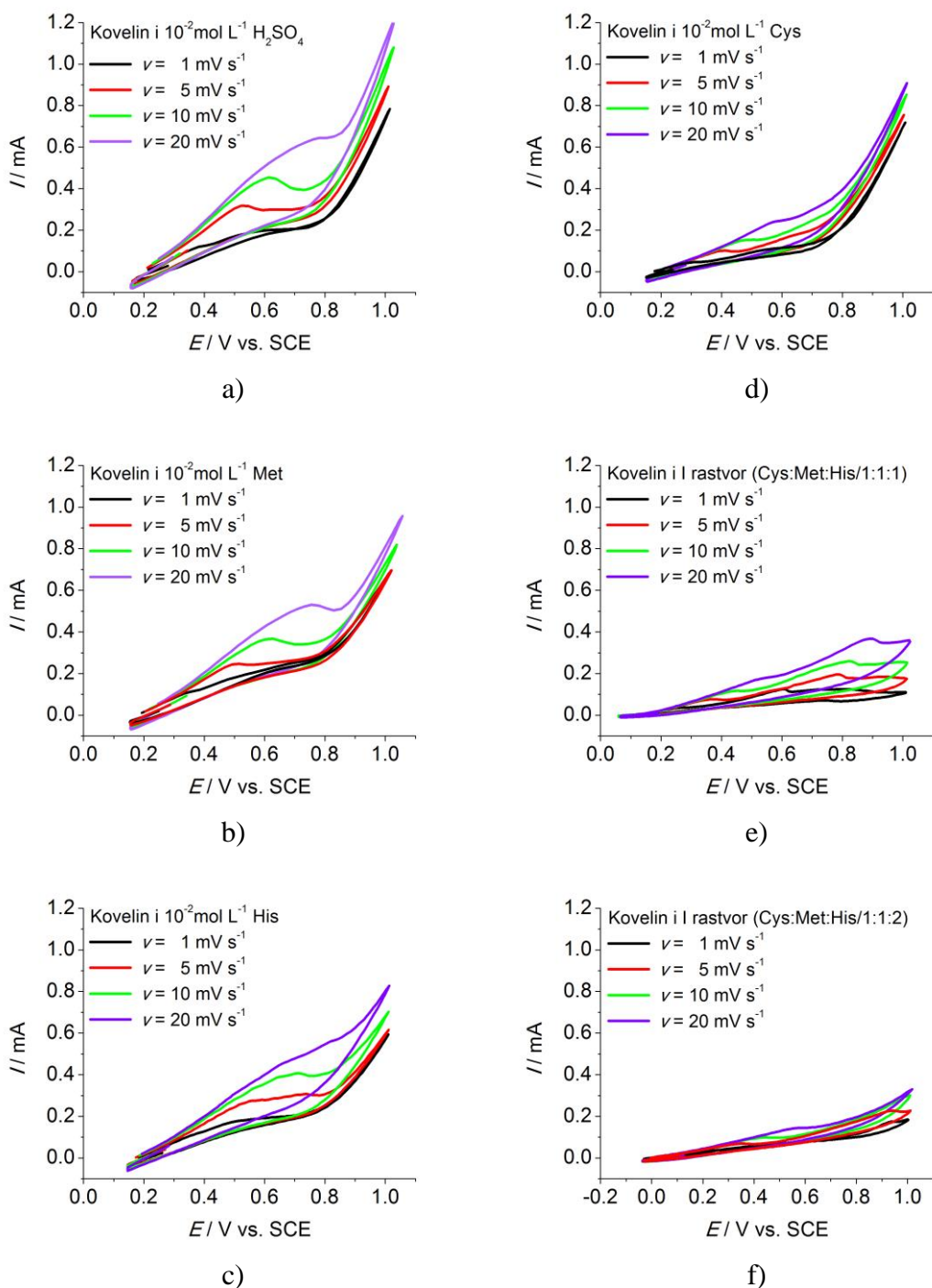
Slika 6.72. Ciklični voltamogrami bez radne elektrode za: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Met}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cys}$; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



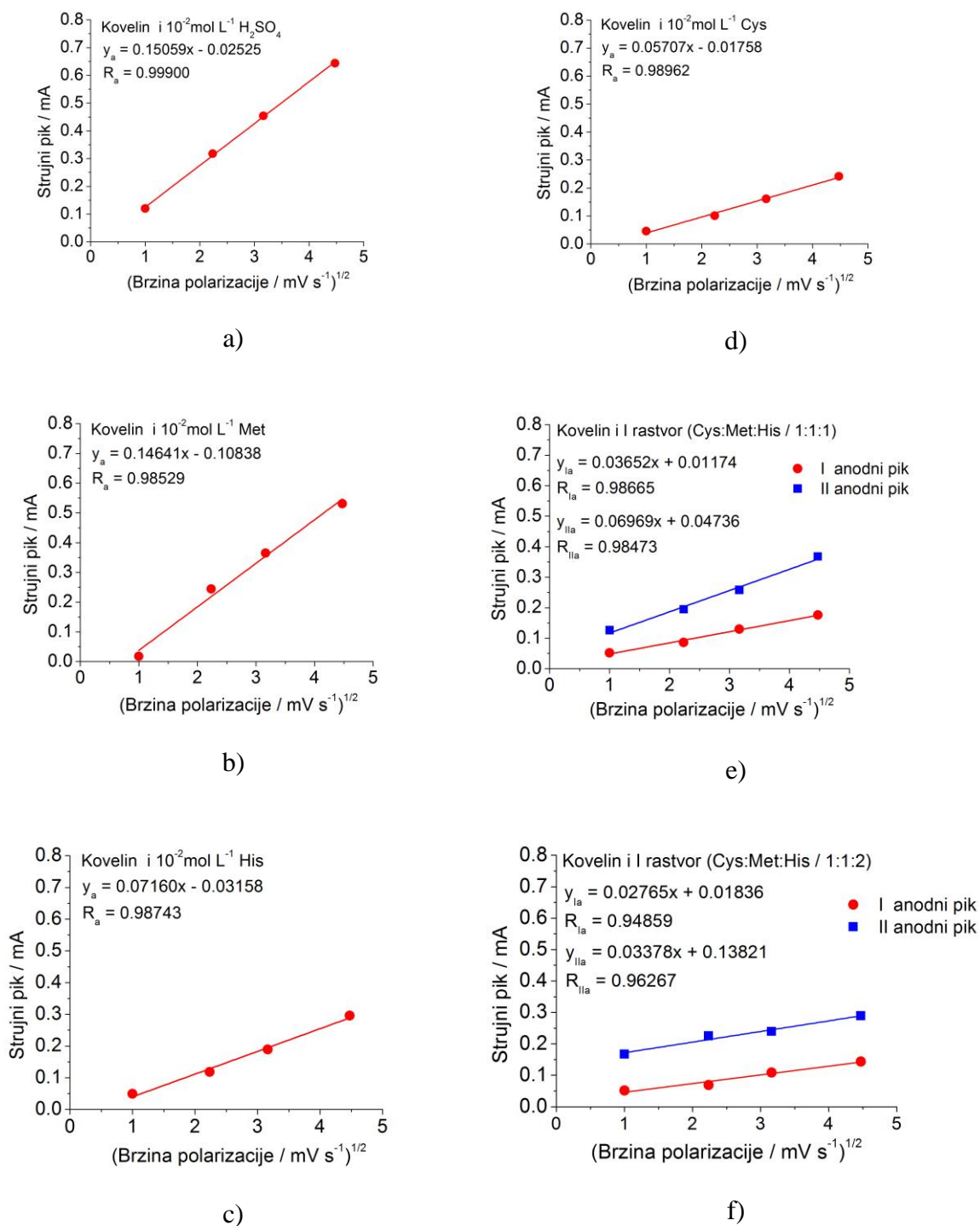
Slika 6.73. Ciklični voltamogrami pri različitim brzinama polarizacije za pirit i: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Met}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cys}$; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



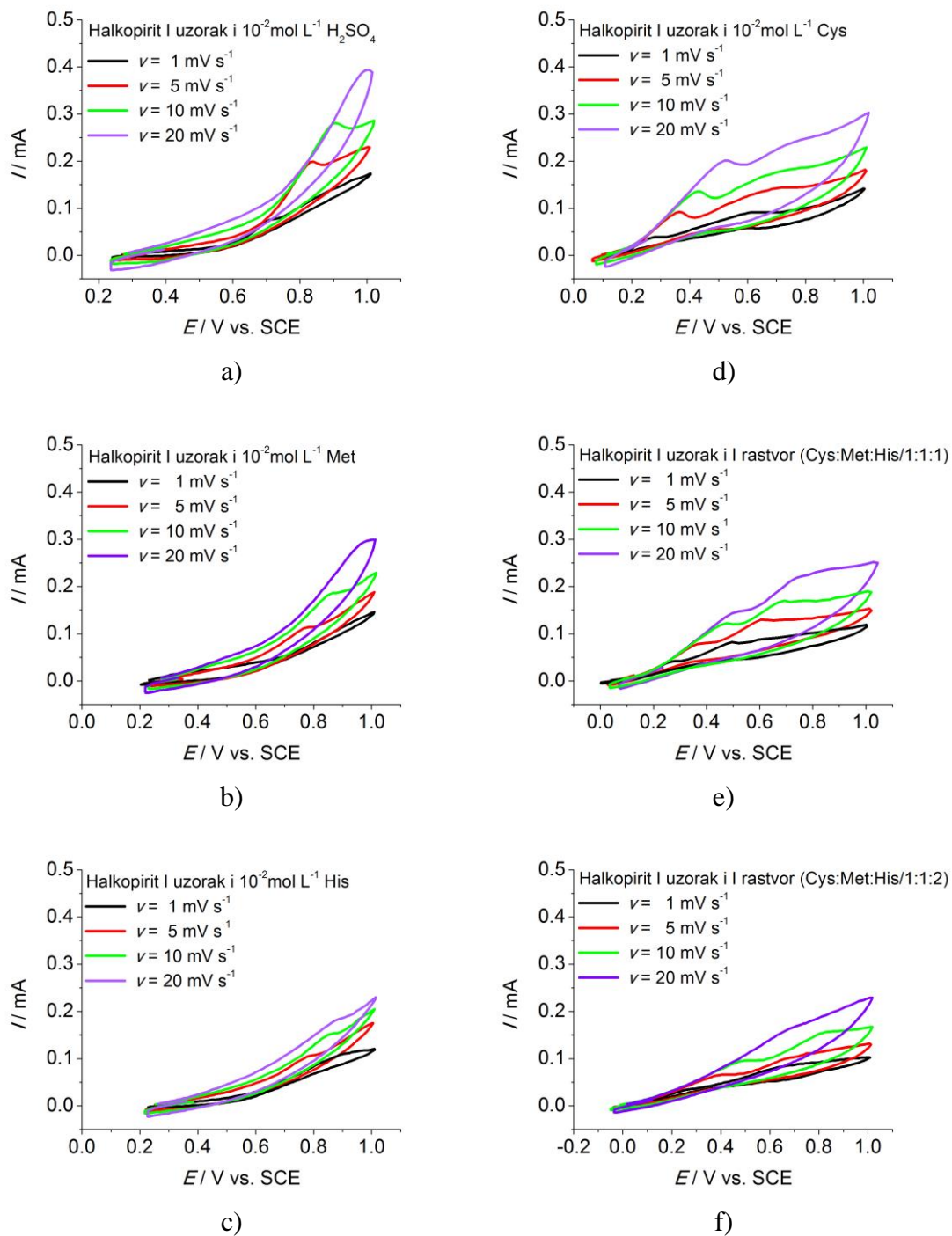
Slika 6.74. Zavisnost strujnih pikova od brzine polarizacije za pirit i: a) 10^{-2} mol L $^{-1}$ H $_2$ SO $_4$; b) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Met; c) 10^{-2} mol L $^{-1}$ His; d) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Cys; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



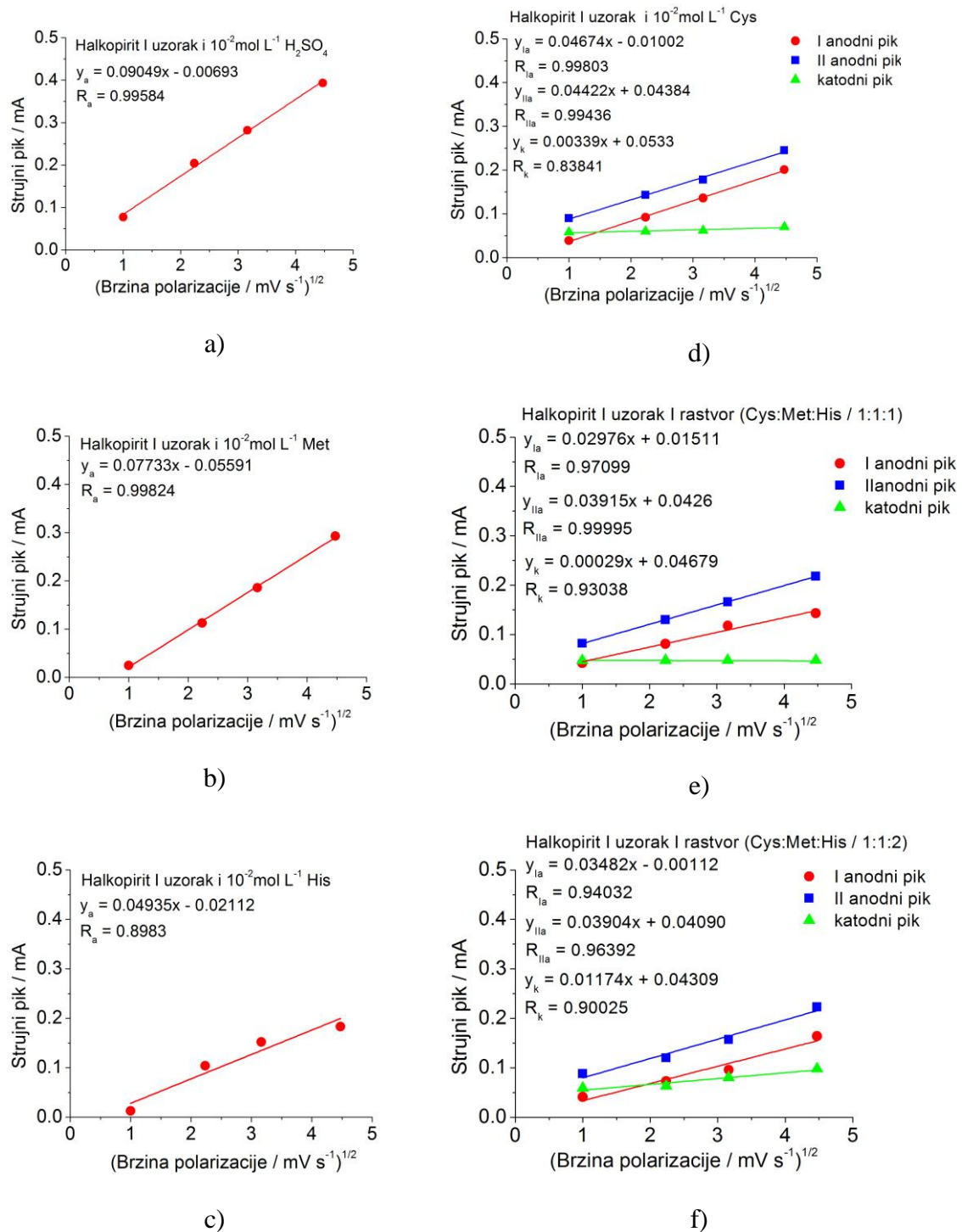
Slika 6.75. Ciklični voltamogrami pri različitim brzinama polarizacije za kovelin i: a) 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄; b) 10^{-2} mol L⁻¹ Met; c) 10^{-2} mol L⁻¹ His; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1: 2



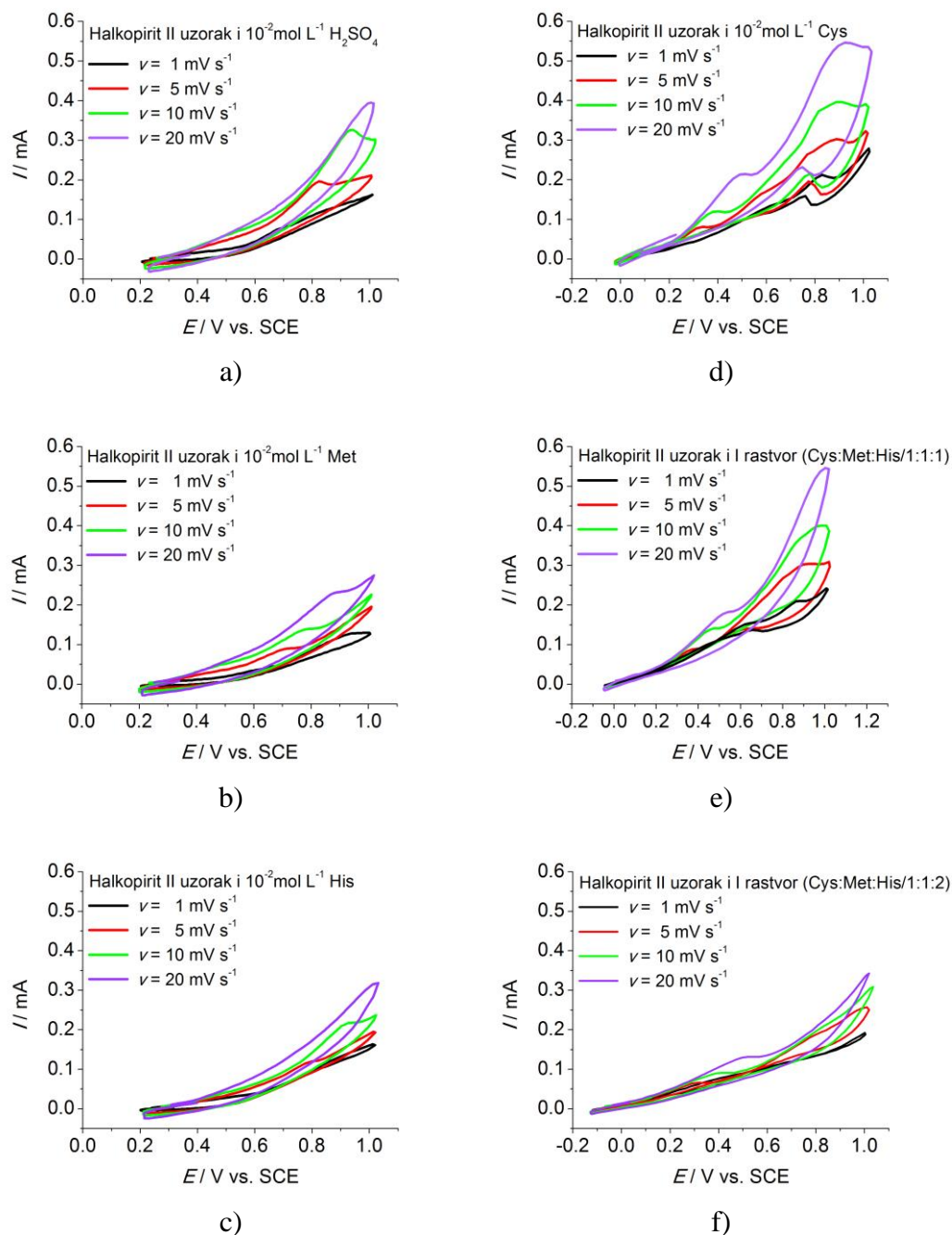
Slika 6.76. Zavisnost pikova od brzine polarizacije za kovelin i: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Met}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cys}$; e) I rastvor Cys:Met:His / 1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



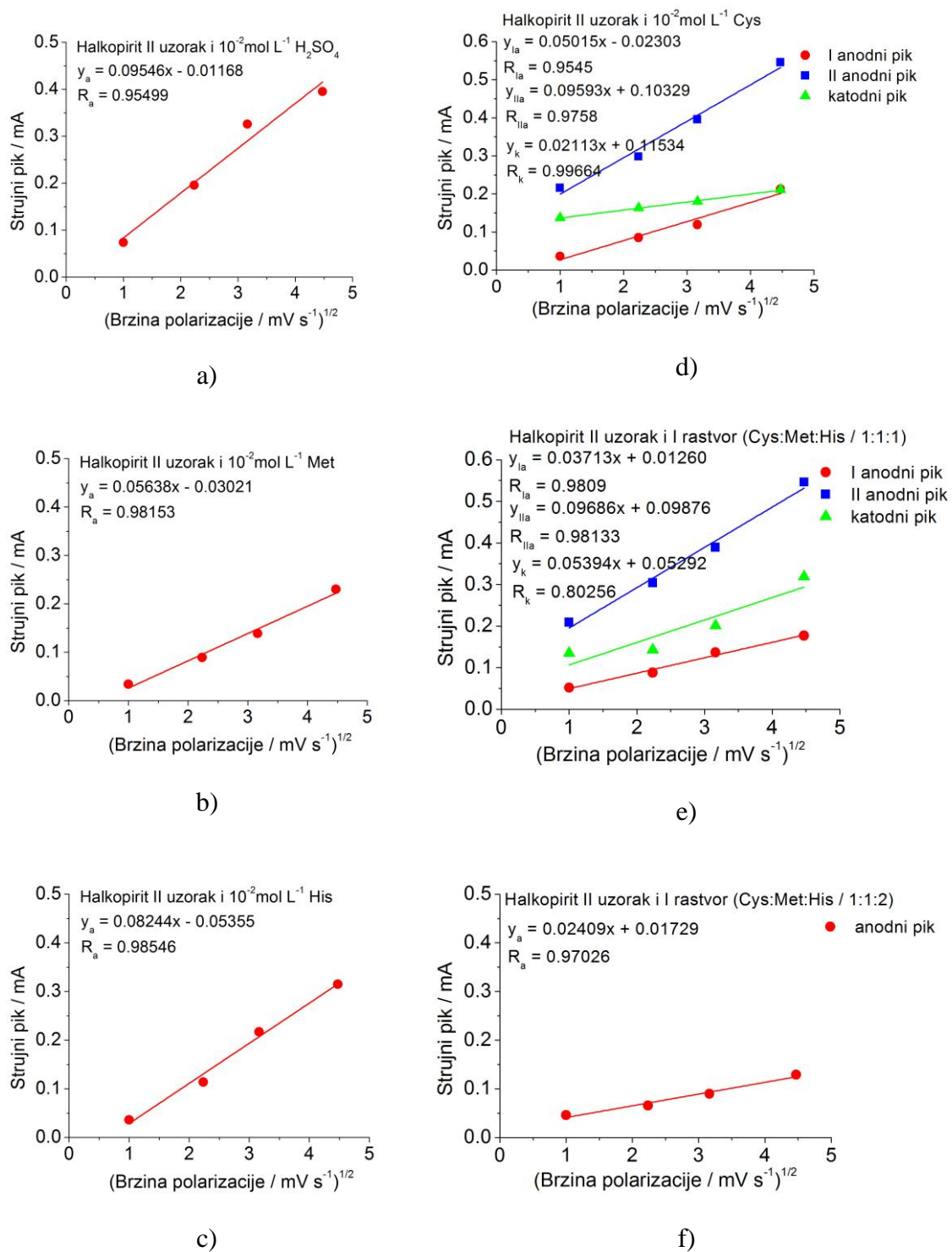
Slika 6.77. Ciklični voltamogrami pri različitim brzinama polarizacije za uzorak I halkopirita i: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Met}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cys}$; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



Slika 6.78. Zavisnost pikova od brzine polarizacije za uzorak I halkopirita i: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Met}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cys}$; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



Slika 6.79. Ciklični voltamogrami pri različitim brzinama polarizacije za uzorak II halkopirita i: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Met}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cys}$; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



Slika 6.80. Zavisnost pikova od brzine polarizacije za uzorak II halkopirita i: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Met}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cys}$; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2

Hemijska analiza rastvora nakon tretiranja minerala cikličnom voltametrijom pri različitim brzinama polarizacije

Maluckov i dr., 2017 su ispitivali uticaj dodavanja različitih količina cisteina (10^{-2} - 10^{-6} mol L⁻¹) u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄ na rastvaranje halkopirita pri različitim brzinama polarizacije (1 mV s⁻¹, 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹). Autori su ustanovili da je rastvaranje halkopirita kontrolisano difuzionim procesima, a da se najveće koncentracije Cu i Fe dobijaju pri brzini od 1 mV s⁻¹. Kada su veće brzine polarizacije prema Maluckov i dr., 2017 može da se realizuje samo brza reakcija nastajanja Cu (I) - cistein kompleksa. Kod nižih brzina polarizacije ima dovoljno vremena da se nakon brze reakcije nastajanja Cu (I)-cistein kompleksa odigra i spora reakcija rastvaranja nastalog kompleksa, zbog čega se povećava koncentracija Cu u rastvoru (Slika 6. 81).

Velike brzine polarizacije $\xrightarrow{\text{brza reakcija}}$ formira se Cu(I)-Cys kompleks
koji smanjuje rastvaranje Cu

Mala brzina polarizacije $\xrightarrow{\text{brza reakcija}}$ formira se $\xrightarrow{\text{spora reakcija}}$ Cu(I)-Cys kompleks
Cu(I)-Cys kompleks se rastvara i koncentracija Cu
koji smanjuje rastvaranje Cu u rastvoru se povećava

Slika 6.81. Uticaj promene brzine polarizacije na mehanizam reakcije rastvaranja halkopirita u razblaženoj sumpornoj kiselini u prisustvu cisteina (Maluckov i dr., 2017)

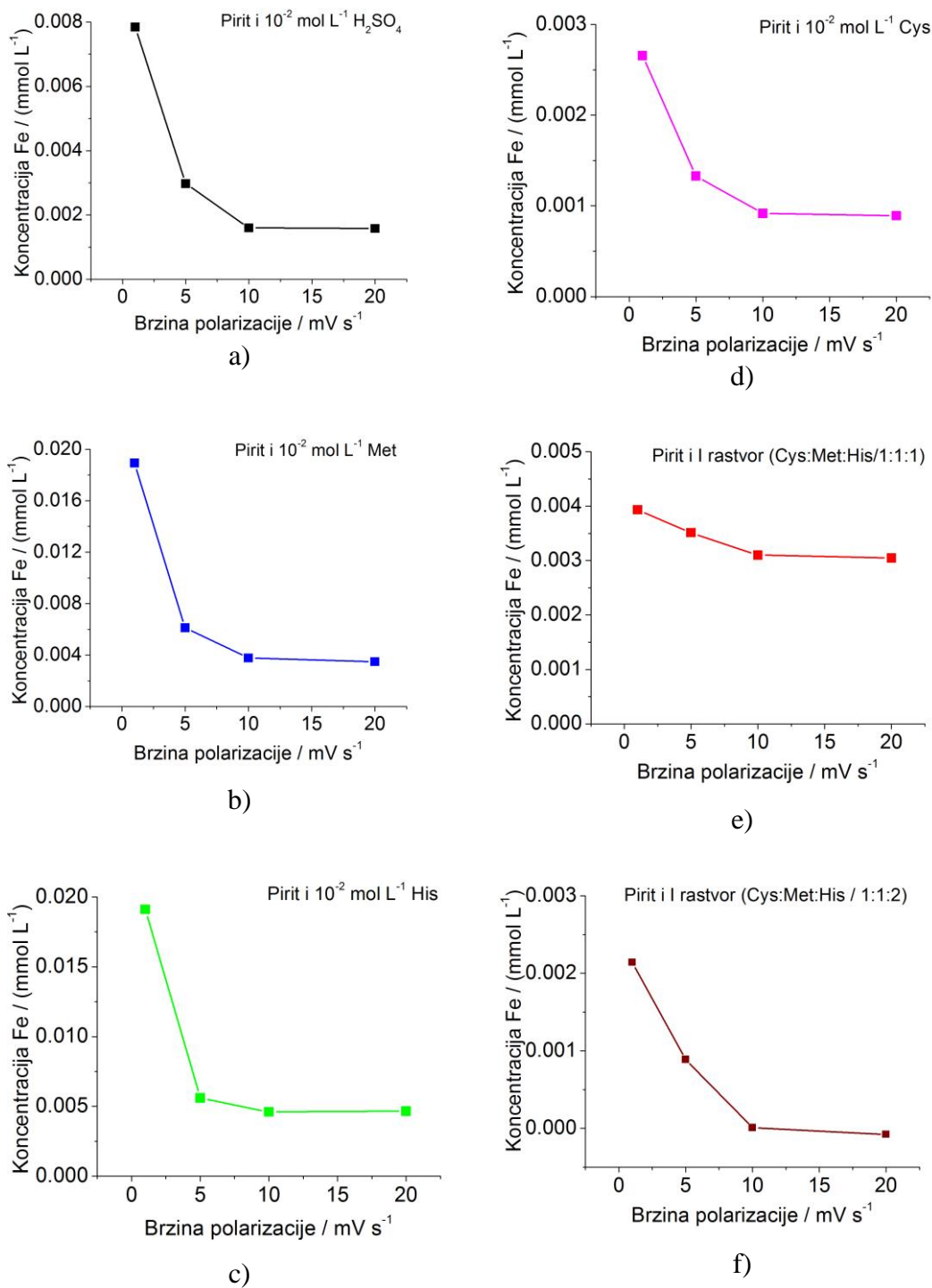
U disertaciji su svi ispitivani minerali elektrohemijски tretirani u svim amino-kiselinama najveće koncentracije cikličnom voltametrijom pri brzinama polarizacije od 1 mV s⁻¹, 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹ i 20 mV s⁻¹, a nakon toga je analiziran hemijski sastav tih rastvora. Rezultati hemijske analize rastvora su prikazani na slikama 6.82-6.89. Može se primetiti da su se oslobodile najveće količine metala kod svih minerala u svim amino-kiselinama pri najmanjoj brzini polarizacije od 1 mV s⁻¹ (Slika 6.82-6.89).

Kod pirita se pri brzinama polarizacije 10 mV s⁻¹ i 20 mV s⁻¹ (Slika 6.82) ne primećuju velike promene koncentracije gvožđa u prisustvu svih amino-kiselina. Na slici 6.82 se može primetiti da se pri brzini polarizacije od 1 mV s⁻¹ kod pirita oslobodila najveća količina gvožđa u rastvorima metionina i histidina. Prilikom

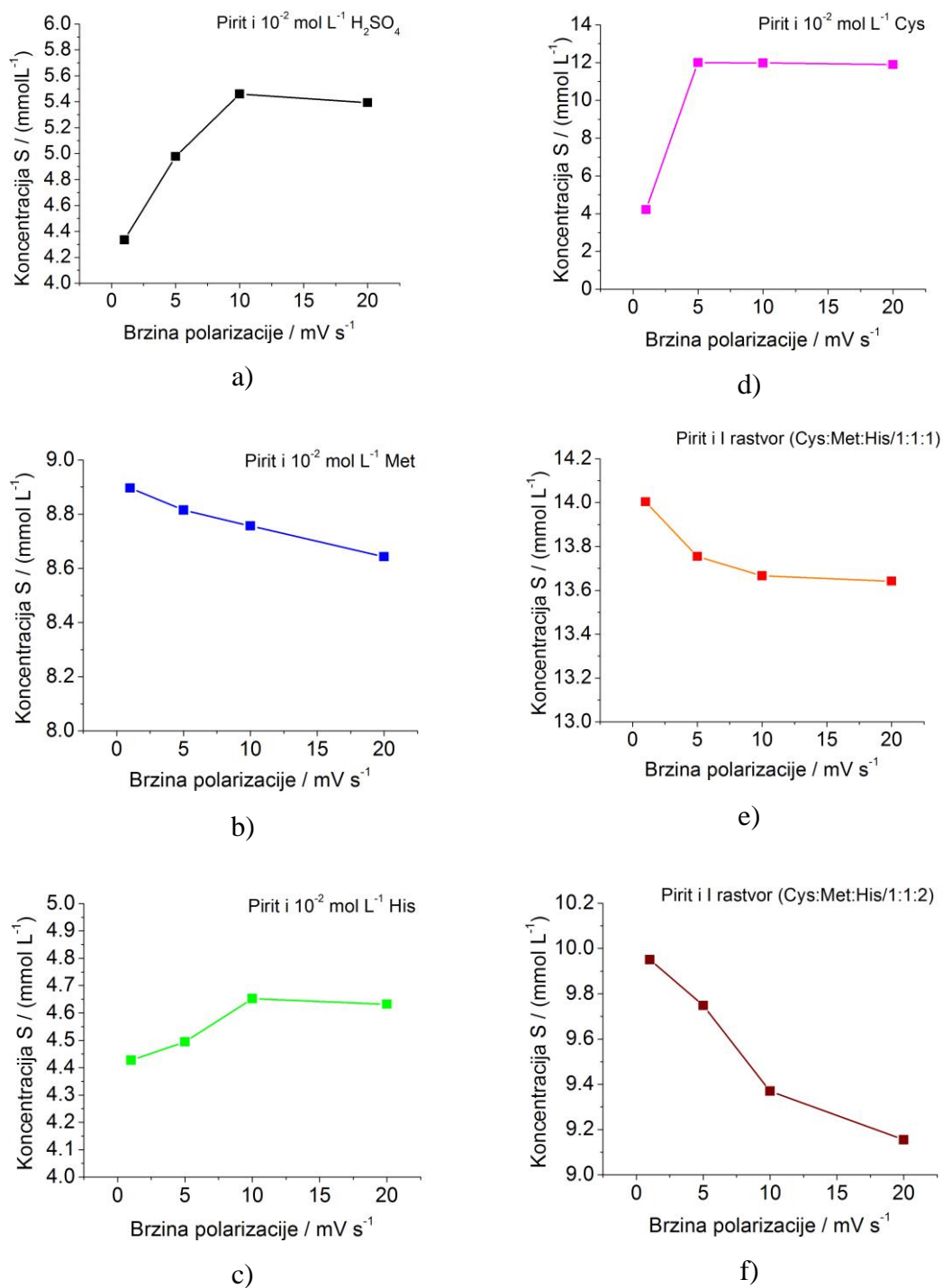
elektrohemijskog tretiranja pirita ukupna količina sumpora u rastvorima sumporne kiseline bez dodataka i histidina raste sa porastom brzine do 10 mV s^{-1} , a pri brzini od 20 mV s^{-1} opada (Slika 6.83). U rastvoru cisteina ukupna koncentracija sumpora raste do 5 mV s^{-1} , a zatim opada sa porastom brzine polarizacije. U rastvorima metionina, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 količina oslobođenog ukupnog sumpora opada sa porastom brzine polarizacije (Slika 6.83).

Na slici 6.84 se kod kovelina može primetiti u svim rastvorima značajan pad koncentracija oslobođenog bakra pri brzini polarizacije od 5 mV s^{-1} . Pri većim brzinama polarizacije od 10 mV s^{-1} i 20 mV s^{-1} se ne primećuju velike promene koncentracije bakra u prisustvu histidina (Slika 6.84c) i Cys:Met:His/1:1:1 (Slika 6.84e). Najveća količina bakra se kod kovelina oslobodila u rastvoru metionina pri brzini polarizacije od 1 mV s^{-1} . Ukupna koncentracija sumpora u sumpornoj kiselinu bez dodataka, metioninu i Cys:Met:His/1:1:1 naglo raste pri brzini od 5 mV s^{-1} , a zatim sa porastom brzine slabo raste u rastvorima sumporne kiseline bez dodataka i Cys:Met:His/1:1:1, a neznatno pada u rastvoru metionina (Slika 6.85). U rastvorima histidina i Cys:Met:His/1:1:2 se sa porastom brzine polarizacije može primetiti stalni rast koncentracije ukupnog sumpora. U rastvoru cisteina je primetan najpre nagli pad ukupnog sumpora pri brzini od 5 mV s^{-1} , a zatim se sa porastom brzine polarizacije njegova koncentracija blago povećava.

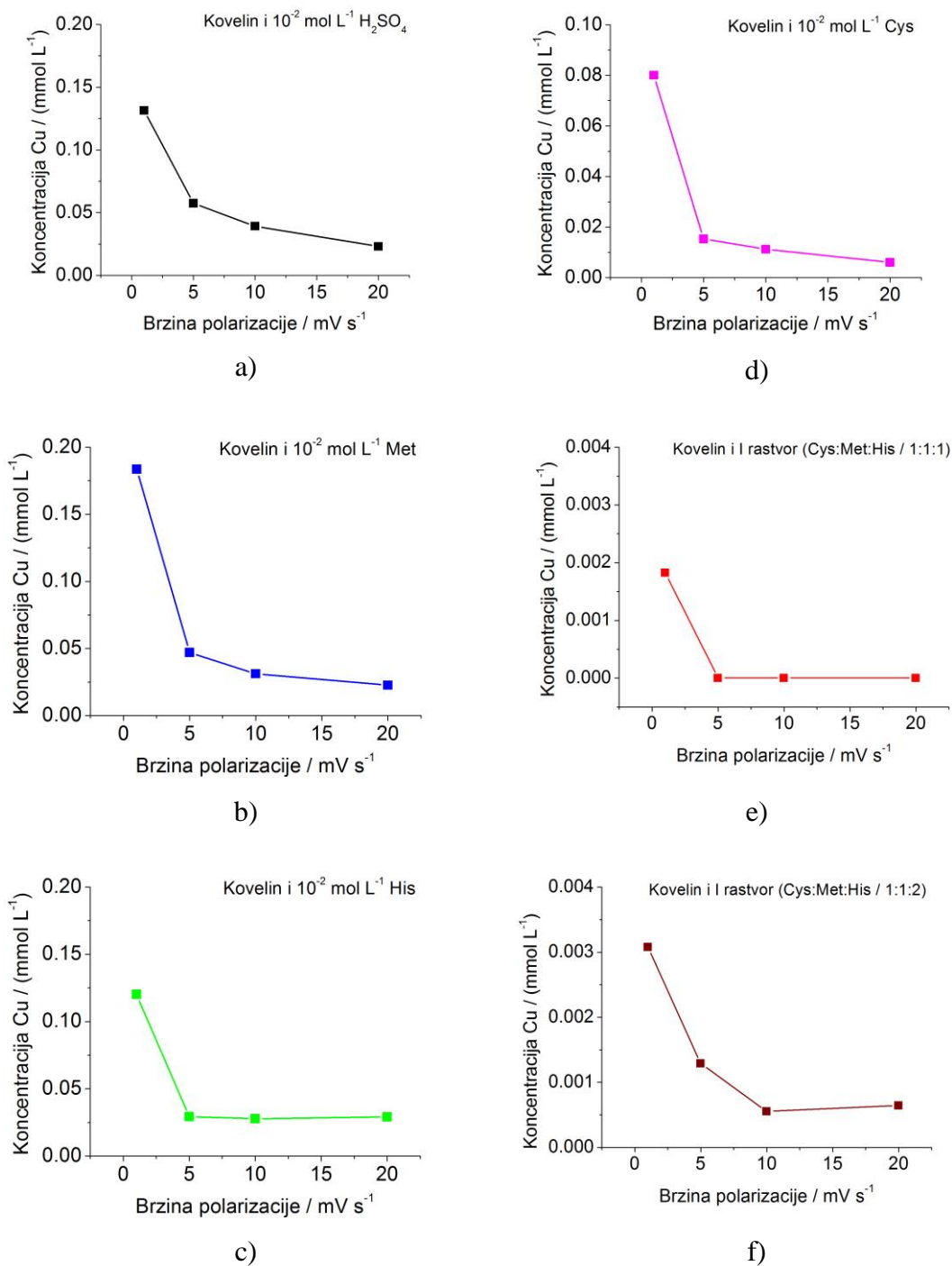
Sa slika 6.86 i 6.88 se vidi da koncentracija bakra koja se oslobodi u rastvore kod uzorka II halkopirita je uvek niža od koncentracije gvožđa, dok kod uzorka I halkopirita ne postoji takva pravilnost, već zavisi od vrste rastvora. Oslobođena količina gvožđa u odnosu na bakar kod uzorka II (Slika 6.88), je znatno veća nego kod uzorka I (Slika 6.86) halkopirita u svim rastvorima. Kod oba uzorka halkopirita najveće količine bakra su oslobođene u sumpornoj kiselinu bez dodataka, metioninu i histidinu. Ukupna količina sumpora kod uzorka I halkopirita opada sa porastom brzine polarizacije u svim rastvorima, osim u rastvoru cisteina, gde je situacija obrnuta (Slika 6.87). Kod uzorka II halkopirita ukupna količina sumpora opada sa porastom brzine polarizacije u svim rastvorima do brzine polarizacije 10 mV s^{-1} (Slika 6.89), a zatim pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} , kod cisteina blago raste, a kod Cys:Met:His/1:1:2 promena je neznatna.



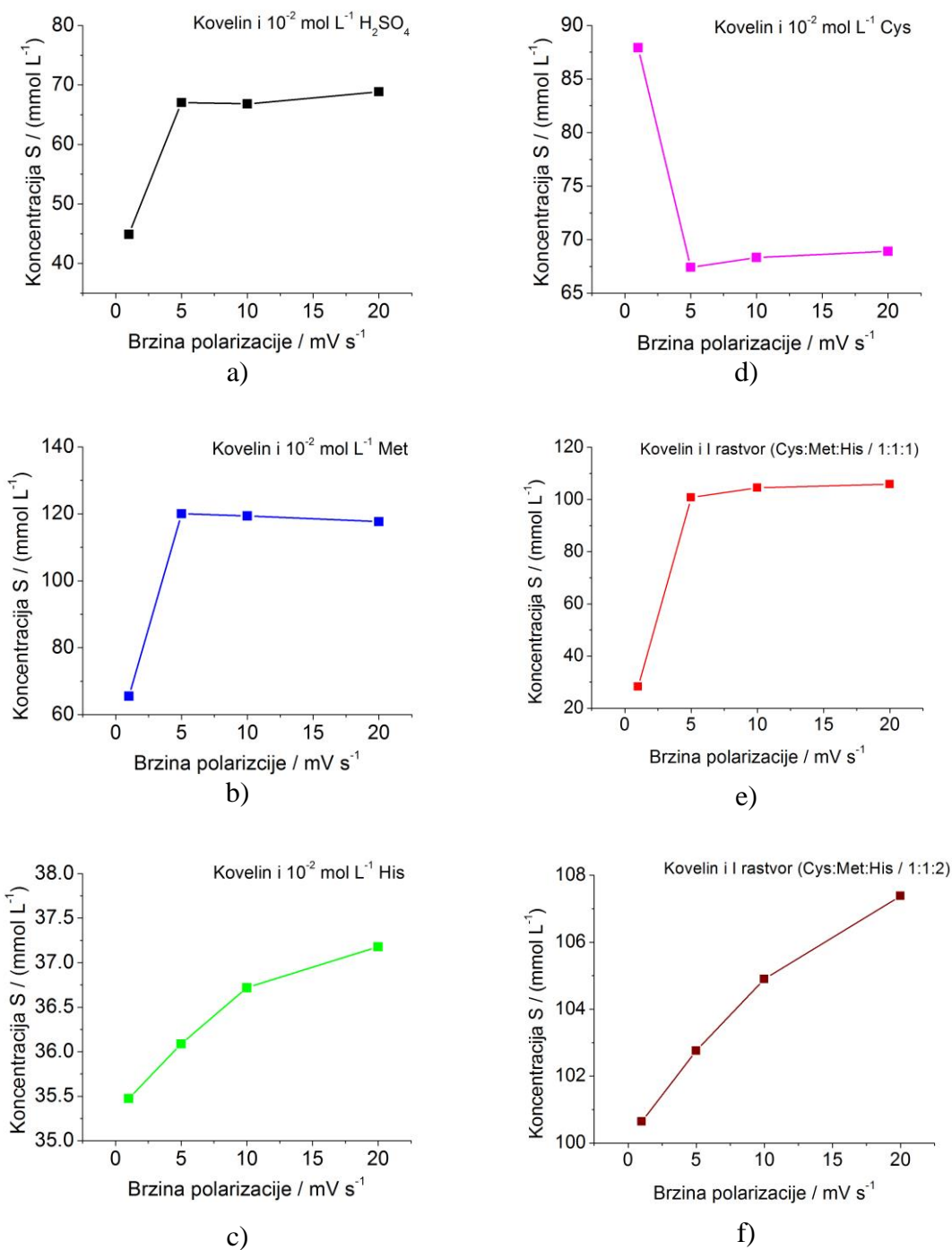
Slika 6.82. Koncentracije Fe nakon elektrohemijskog tretiranja piritu cikličnom voltametrijom u rastvoru: a) 10^{-2} mol L $^{-1}$ H $_2$ SO $_4$; b) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Met; c) 10^{-2} mol L $^{-1}$ His; d) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Cys; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



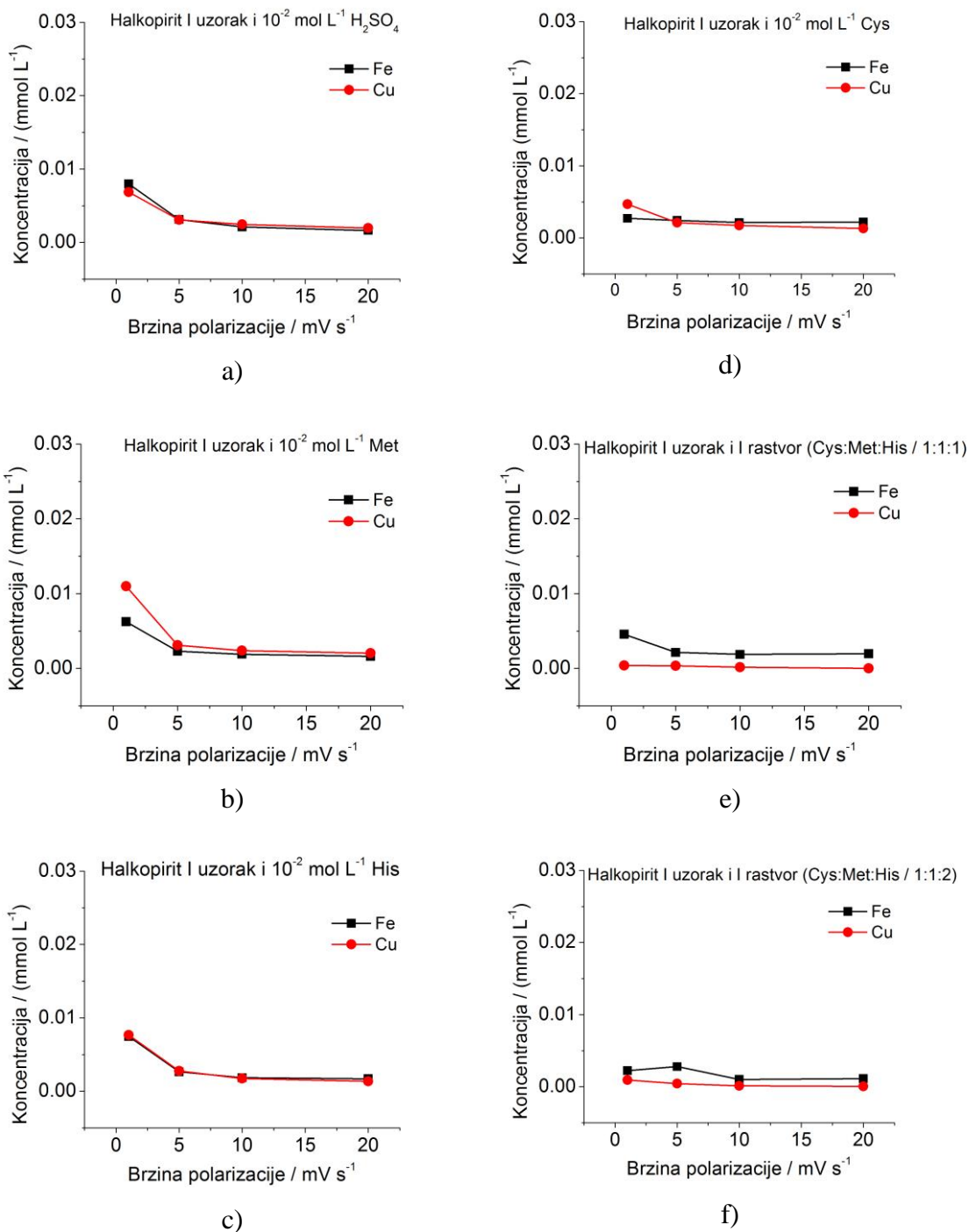
Slika 6.83. Koncentracije ukupnog S nakon elektrohemijskog tretiranja piritu cikličnom voltametrijom u rastvoru: a) 10^{-2} mol L $^{-1}$ H $_2$ SO $_4$; b) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Met; c) 10^{-2} mol L $^{-1}$ His; d) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Cys; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



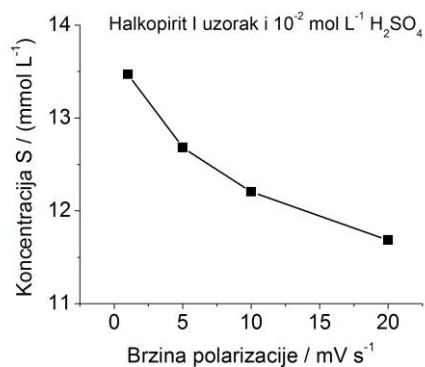
Slika 6.84. Koncentracije Cu nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom u rastvoru: a) 10^{-2} mol L $^{-1}$ H $_2$ SO $_4$; b) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Met; c) 10^{-2} mol L $^{-1}$ His; d) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Cys; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



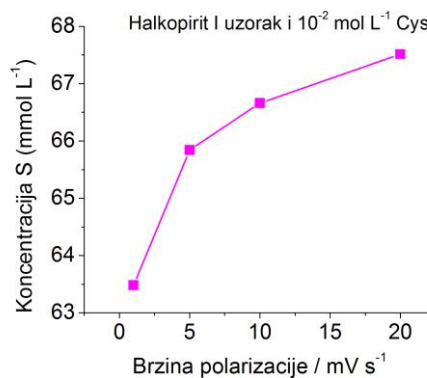
Slika 6.85. Koncentracije ukupnog S nakon elektrohemijskog tretiranja kovelina cikličnom voltametrijom u rastvoru: a) 10^{-2} mol L $^{-1}$ H $_2$ SO $_4$; b) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Met; c) 10^{-2} mol L $^{-1}$ His; d) 10^{-2} mol L $^{-1}$ Cys; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



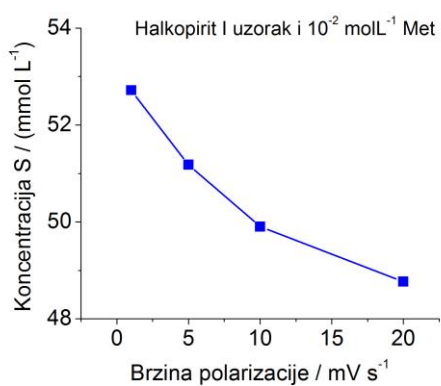
Slika 6.86. Koncentracije Fe i Cu nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita cikličnom voltametrijom u rastvoru : a) 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄; b) 10^{-2} mol L⁻¹ Met; c) 10^{-2} mol L⁻¹ His; d) 10^{-2} mol L⁻¹ Cys; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



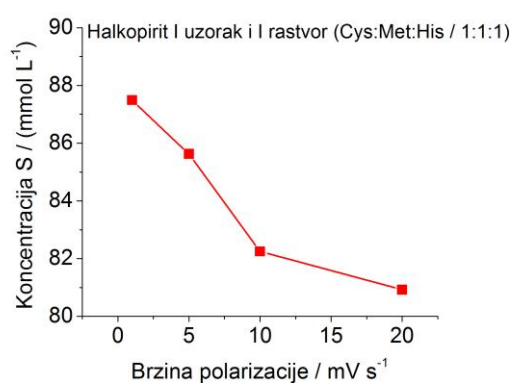
a)



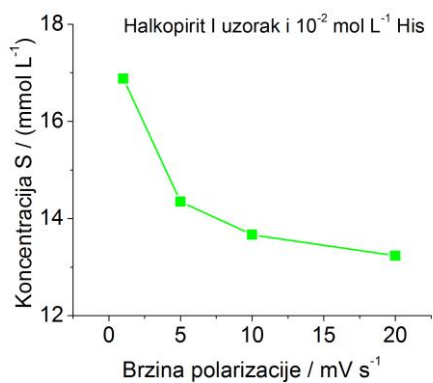
b)



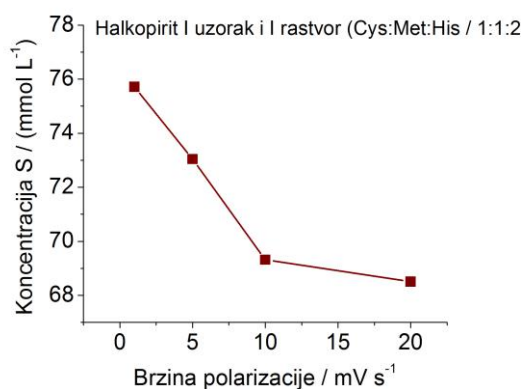
b)



d)

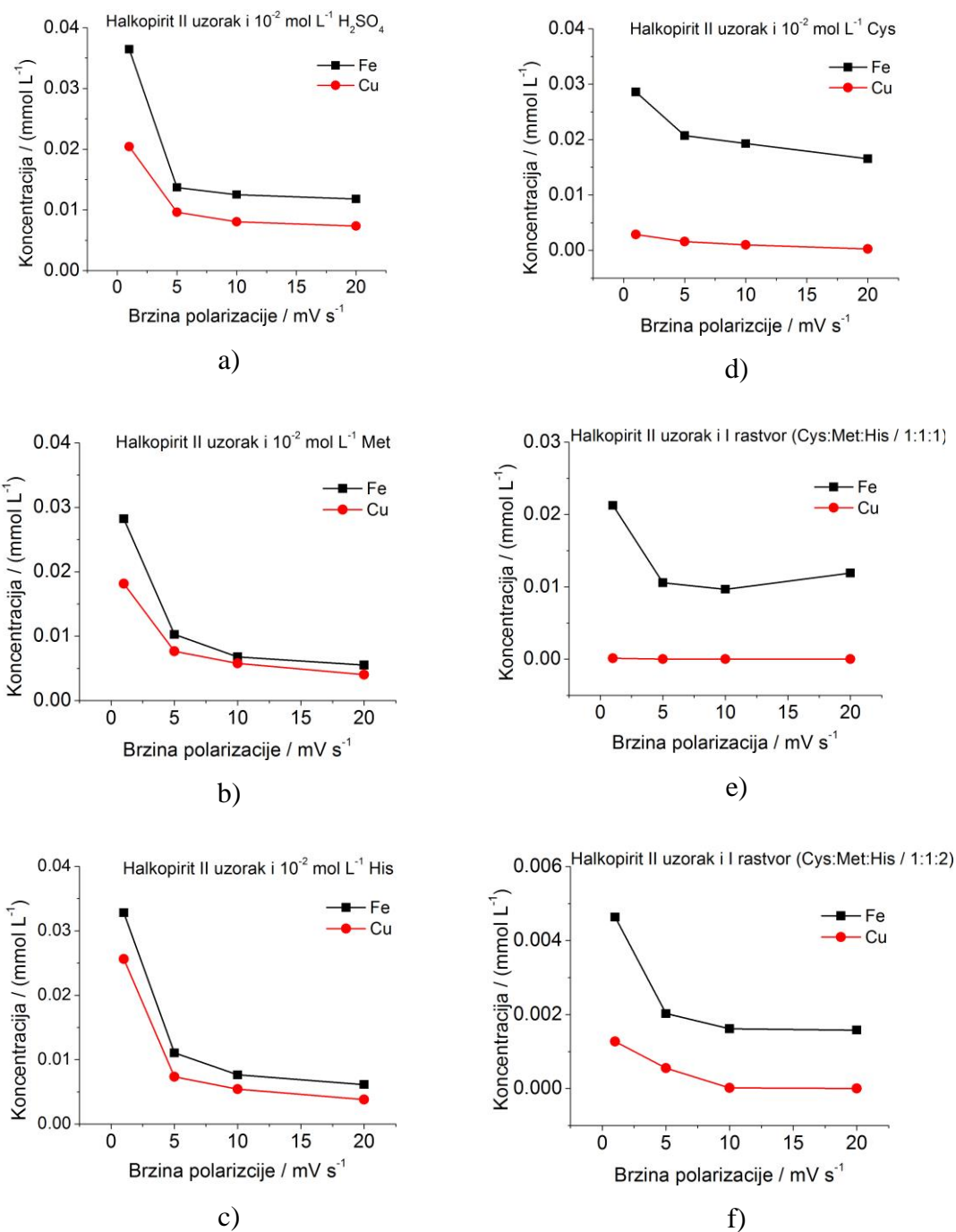


c)

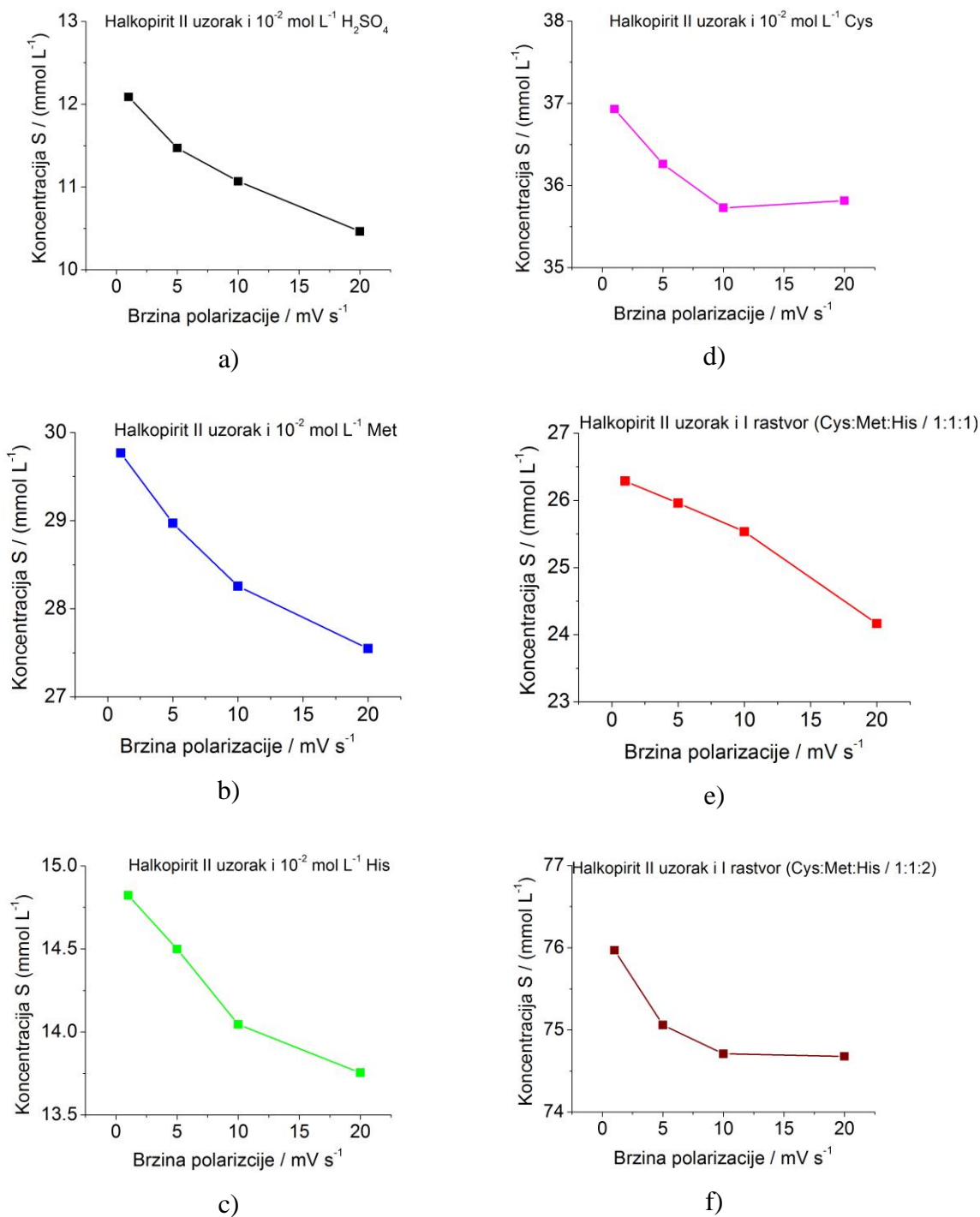


f)

Slika 6.87. Koncentracije ukupnog S elektrohemijskog tretiranja uzorka I halkopirita cikličnom voltametrijom u rastvoru: a) 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄; b) 10^{-2} mol L⁻¹ Met; c) 10^{-2} mol L⁻¹ His; d) 10^{-2} mol L⁻¹ Cys; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



Slika 6.88. Koncentracije Fe i Cu nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita cikličnom voltametrijom u rastvoru: a) 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄; b) 10^{-2} mol L⁻¹ Met; c) 10^{-2} mol L⁻¹ His; d) 10^{-2} mol L⁻¹ Cys; e) I rastvor Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2



Slika 6.89. Koncentracije ukupnog S nakon elektrohemijskog tretiranja uzorka II halkopirita cikličnom voltametrijom u rastvoru: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Met}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cys}$; e) I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2

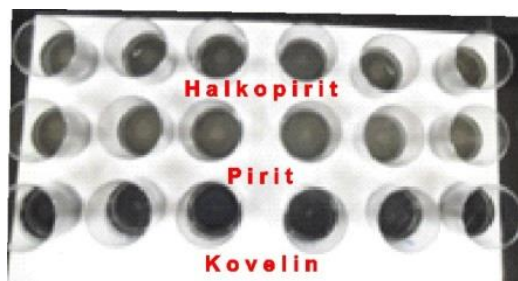
6.3. RASTVARANJE MINERALA U PRISUSTVU AMINO-KISELINA U RASTVORU SUMPORNE KISELINE

Da bi se video uticaj rastvora amino-kiselina na luženje minerala, minerali su sprašeni i njihovi prahovi su potapani u rastvore pojedinačnih amino-kiselina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ i njihovih mešavina najveće koncentracije u trajanju od 21 dan. Sprašeni su pirit, kovelin i uzorak II halkopirita. Hemijski sastav ovih minerala je dat u tabeli 6.16.

Tabela 6.16. Hemijski sastav ispitivanih minerala

Mineral	Fe (%)	Cu (%)	S (%)
Pirit	12.68	0.036	69.9
Kovelin	0.2	6.22	51.9
Halkopirit	11.86	3.68	58.48

Izgled rastvora nakon njihovog dodavanja mineralima je dat na slici 6.90. Na slici 6.91 je prikazano beličasto mlečno zamućenje koje se javljalo prvog i drugog dana u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 koji je dodat kovelinu.



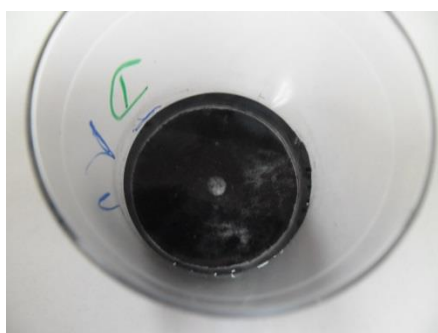
Slika 6.90. Izgled rastvora 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄, amino-kiselina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ i I rastvora mešavine amino-kiselina nakon njihovog dodavanja sprašenim mineralima: a) halkopirit b) pirit b) i c) kovelin.

Na slici 6.92 je prikazan izgled filtriranih rastvora nakon stajanja sprašenih minerala u trajanju od 21 dan u njima. U I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 koji je dodat kovelinu se pojavila plava boja (Slika 6.92b.) koja se sa dužinom stajanja pojačavala, a

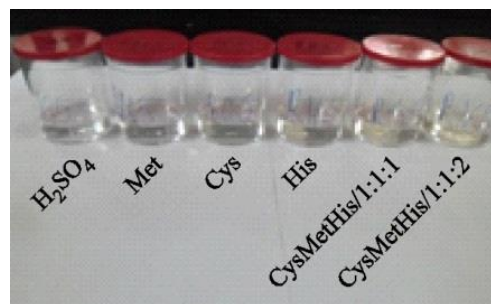
kod pirita i halkopirita se pojavila žuta boja. Ovo ukazuje na građenje kompleksnih jedinjenja sa bakrom i gvožđem iz minerala.



a)



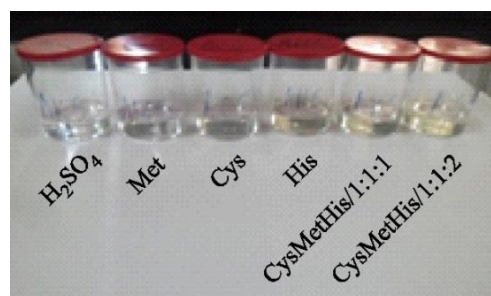
b)



a) Pirit



b) Kovelin

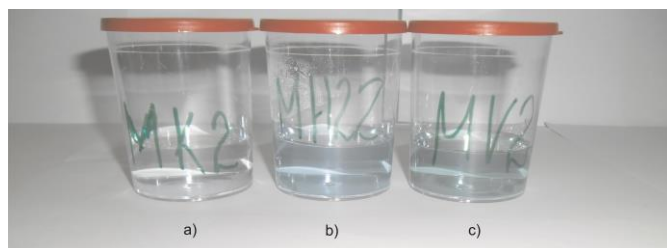


c) Halkopirit

Slika 6.91. Izgled rastvora kovelina i I rastvora Cys:Met:His/1:1:2 za: a) 1. Dan; b) 2. dan

Slika 6.92. Izgled filtriranih rastvora nakon luženja spršenih minerala 21 dan u njima: a) Pirit; b) Kovelin; c) Halkopirit

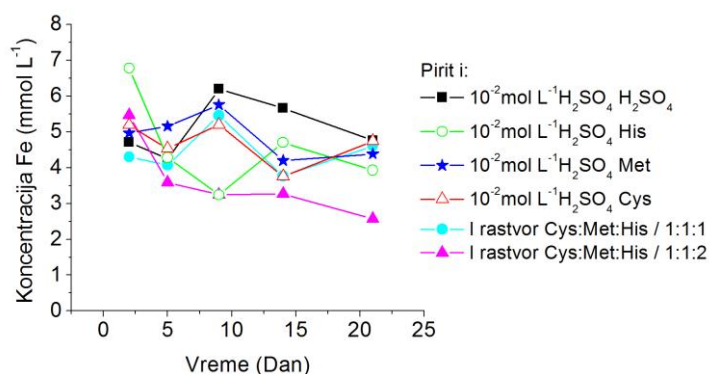
Zbog pojave plave boje u rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 kada se doda kovelinu, a žute kada je dodat piritu i halkopiritu urađeno je i luženje mešavine mineralnih prahova pirita, kovelina i halkopirita sa 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄, $2 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ His i I rastvorom Cys:Met:His/1:1:2 u trajanju od 9 dana. Tokom luženja rastvor histidina se obojio u plavo, rastvor Cys:Met:His/1:1:2 zelenkasto plavo, a u rastvoru sumporne kiseline se nije pojavilo obojenje (Slika 6.93).



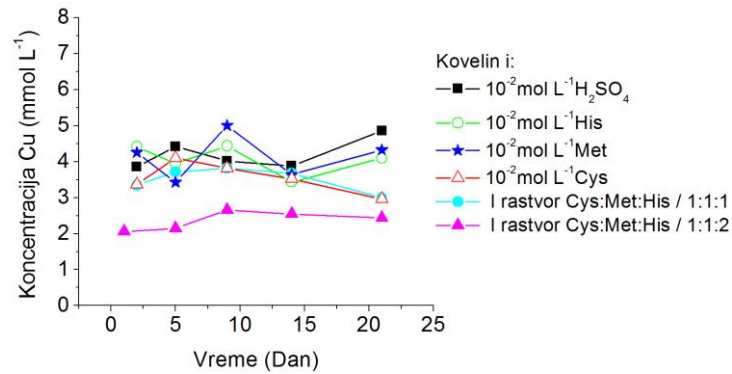
Slika 6.93. Filtrirani rastvori nakon 9 dana luženja mešavine prahova pirita, kovelina i halkopirita u rastvoru: a) 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄; b) $2 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ His; c) I rastvor Cys:Met:His/1:1:2

Promena koncentracija Fe i Cu u rastvorima tokom luženja

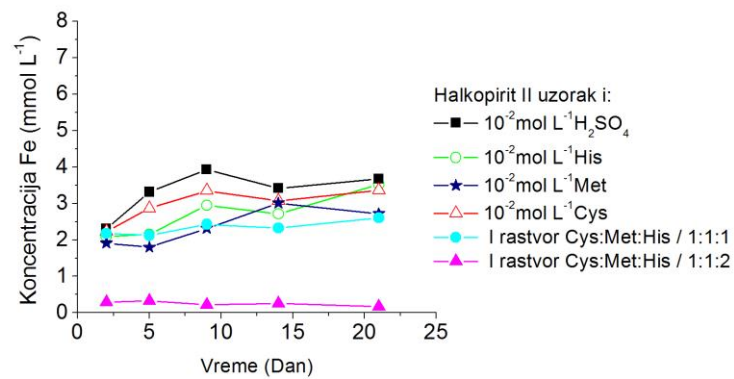
Promene koncentracija Fe i Cu u rastvorima amino-kiselina tokom luženja prikazane su na slikama 6.94-6.96 U prisustvu rastvora Cys:Met:His/1:1:2 i pirit i kovelin i halkopirit se manje rastvaraju nego u prisustvu sumporne kiseline bez amino-kiselina. Upoređivanjem zavisnosti se može primetiti da se sa stajanjem smanjuje koncentracija gvožđa i kod pirita i kod halkopirita u prisustvu rastvora Cys:Met:His/1:1:2, a koncentracije bakra se povećavaju kod halkopirita u istom rastvoru. Takođe se može primetiti da iako u uzorku halkopirita preovladava pirit količina gvožđa koja se oslobodi u rastvor je prilično manja nego kod čistog pirita.



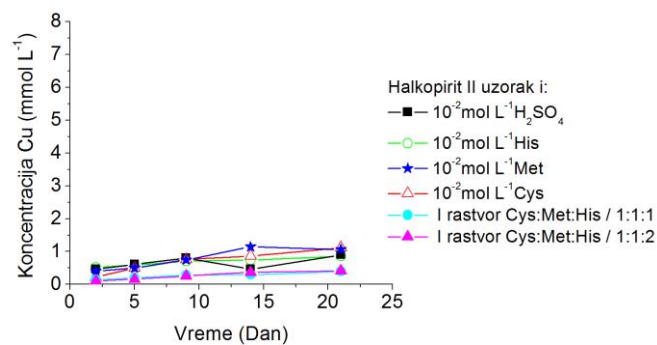
Slika 6.94. Promene koncentracija Fe u rastvorima amino-kiselina tokom luženja pirita



Slika 6.95. Promene koncentracija Cu u rastvorima amino-kiselina tokom luženja kovelina



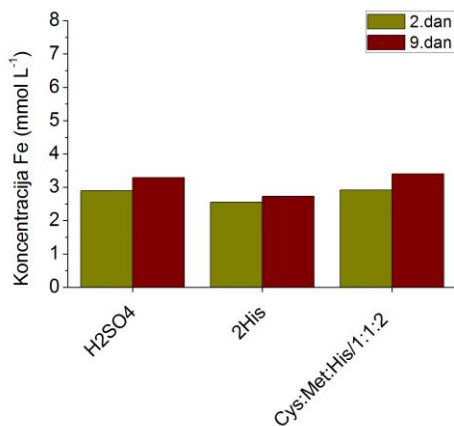
a)



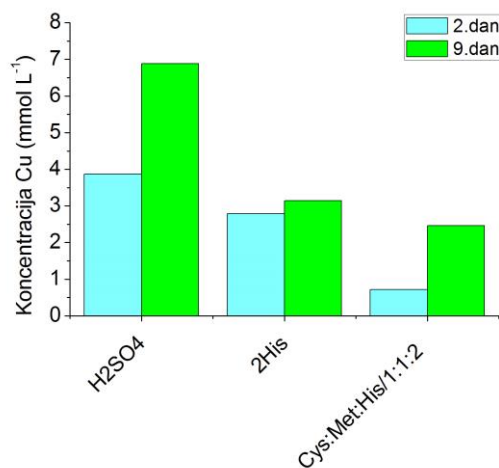
b)

Slika 6.96. Promene koncentracija: a) Fe i b) Cu u rastvorima amino-kiselina tokom luženja halkopirita

Koncentracije gvožđa i bakra u filtriranim rastvorima nakon 2. i 9. dana luženja mešavine mineralnih prahova su prikazane na slikama 6.97-6.98. Sa slika se može videti da je rastvor 10^{-2} mol L⁻¹ Cys:Met:His/1:1:2 najviše rastvarao gvožđe (Slika 6.97), a da je sumporna kiselina bez amino-kiselina najviše rastvarala bakar (Slika 6.98).



Slika 6.97. Koncentracije gvožđa u filtriranim rastvorima nakon luženja mešavine prahova pirita, kovelina i halkopirita u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄, $2 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ His i I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2



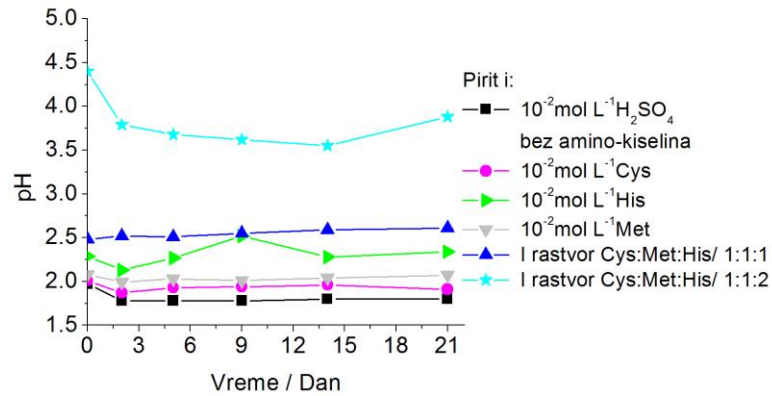
Slika 6.98. Koncentracije bakra u filtriranim rastvorima nakon luženja mešavine prahova pirita, kovelina i halkopirita u 10^{-2} mol L⁻¹ H₂SO₄, $2 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ His i I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2

Promena pH vrednosti rastvora tokom luženja

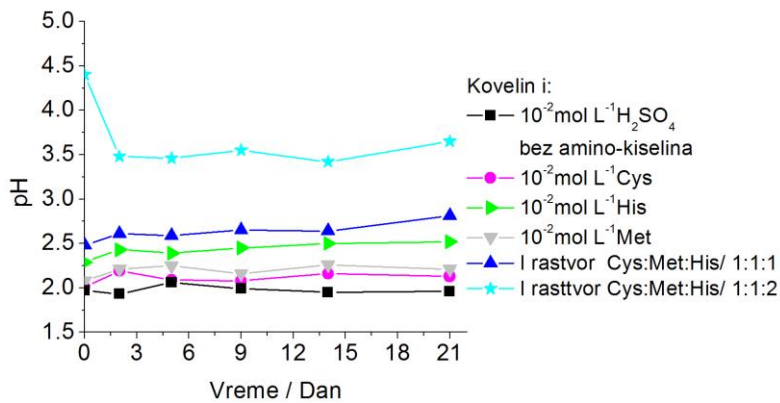
Na slici 6.99 su prikazane promene pH vrednosti rastvora tokom luženja.

Kod svih minerala je u prisustvu rastvora Cys:Met:His/1:1:2 primetan rast pH vrednosti dvadeset prvog dana. Kod halkopirita u prisustvu rastvora Cys:Met:His/1:1:2 drugog dana dolazi do rasta, a kod pirita i kovelina pada pH vrednosti. Drugog dana, u rastvorima H₂SO₄, Cys, His i Met koji su dodati sprašenom piritu je zabeležen slabiji pad pH vrednosti (Slika 6.99a). Istog dana je kod kovelina zabeležen slabiji rast pH vrednosti u rastvorima Cys, His, Met i Cys:Met:His/1:1:1 (Slika 6.99b), a kod halkopirita u rastvorima His i Cys:Met:His/1:1:1 (Slika 6.99c). Kod bioluženja

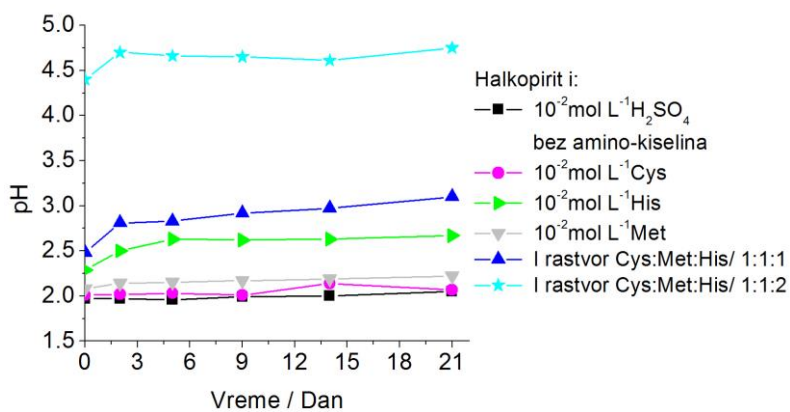
halkopirita u prisustvu *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Lei i dr., 2007 su trećeg dana zabeležili skok, a dvadeset prvog dana pad pH vrednosti.



a)



b)

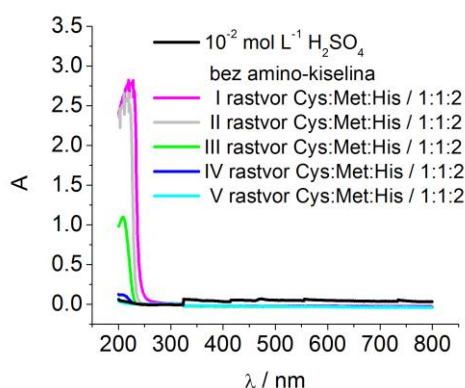


c)

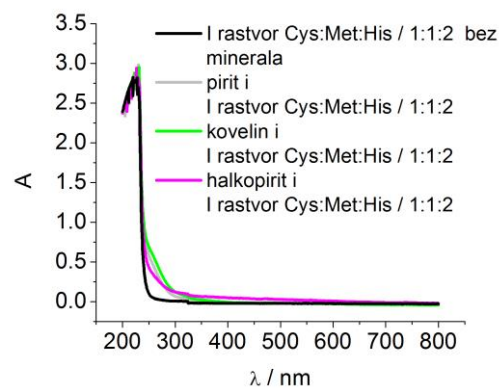
Slika 6.99. Promena pH vrednosti rastvora tokom luženja: a) pirita; b) kovelina; c) halkopirita

Apsorpcioni spektri filtriranih rastvora amino-kiselina nakon luženja minerala

Na slici 6.100 su prikazani apsorpcioni spektri za različite rastvore Cys:Met:His/1:1:2 bez dodavanja minerala u prahu, a na slici 6.101 apsorpcioni spektri odmah nakon dodavanja I rastvora Cys:Met:His/1:1:2 sprášenim mineralima. Sa slike 6.101 se vidi da I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 sa mineralima reaguje odmah.



Slika 6.100. Apsorpcioni spektri za različite rastvore Cys:Met:His/1:1:2

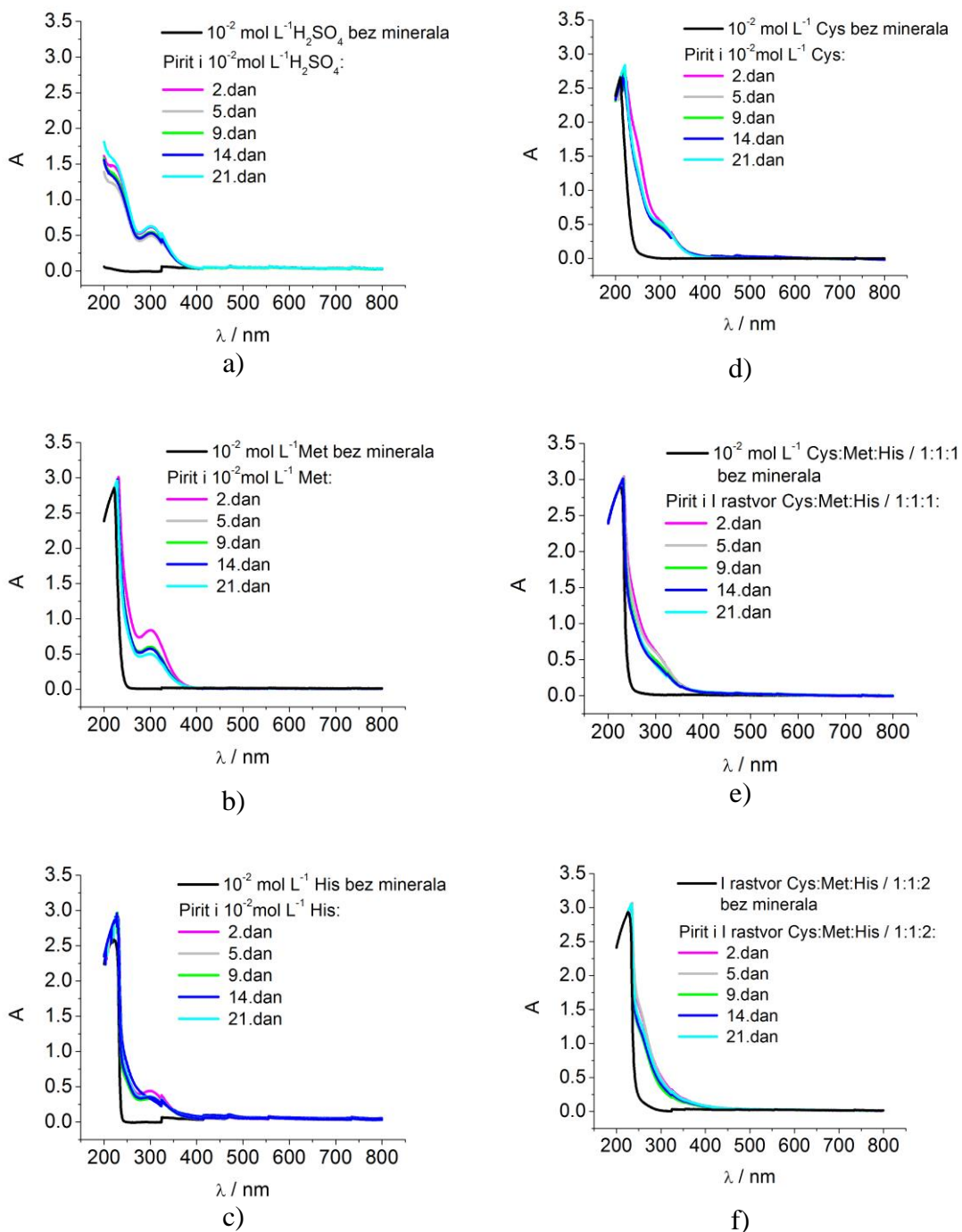


Slika 6.101. Apsorpcioni spektri za filtrirane rastvore minerala i I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 odmah nakon dodavanja mineralu u prahu

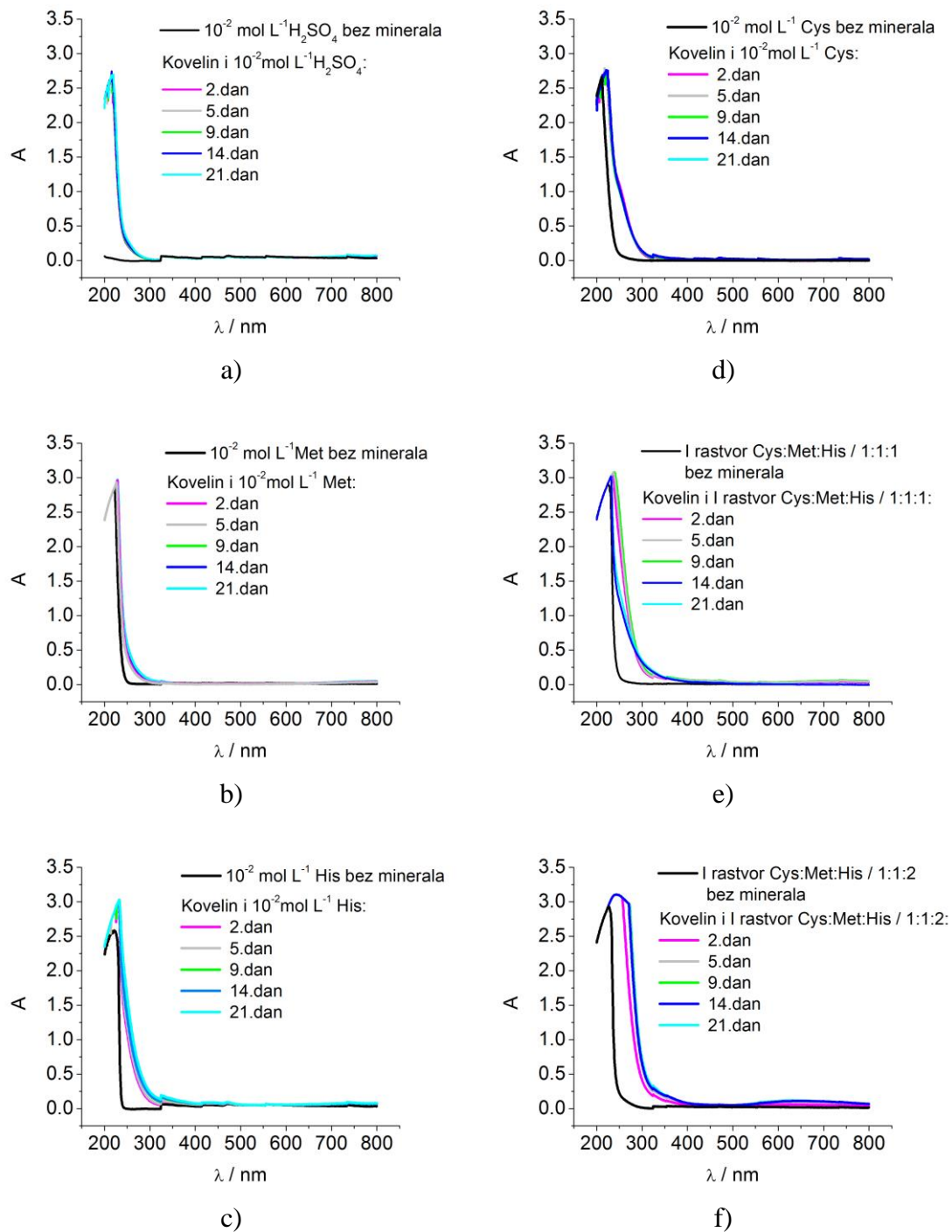
Na slikama 6.102-6.104 su prikazani apsorpcioni spektri filtriranih rastvora nakon različitog vremena stajanja sprášenih minerala u rastvorima amino-kiselina.

Na slici 6.102 se može videti da se kod pirita u rastvorima sumporne kiseline, metionina i histidina u oblasti $\lambda = 300$ nm javljaju izraženi pikovi. Pikovi se u toj oblasti smanjuju u prisustvu rastvora Cys, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 .

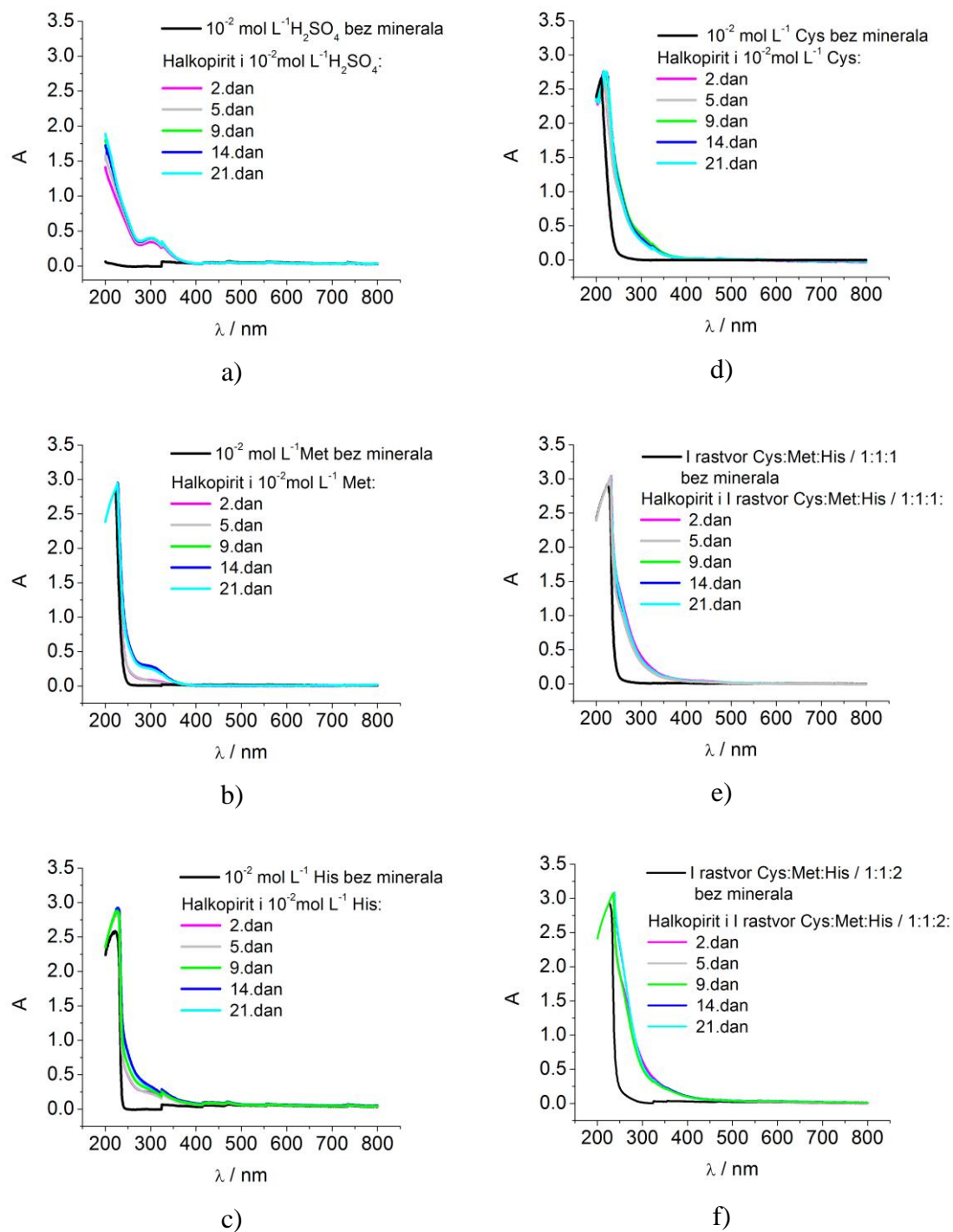
Kod kovelina se u oblasti $\lambda = 300$ nm ne javljaju izraženi pikovi. Apsorpcione krive su sličnog oblika za rastvore sumporne kiseline, Met i His (Slika 6. 103). Kao i kod pirita, izraženi pikovi u oblasti $\lambda = 300$ nm se takođe javljaju kod halkopirita, ali sa manjom apsorbanzijom u rastvorima sumporne kiseline i metionina (Slika 6.104).



Slika 6.102. Apsorpcioni spektri za različito vreme rastvaranja minerala piritu u:
a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{Cys}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{Met}$; e) I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2

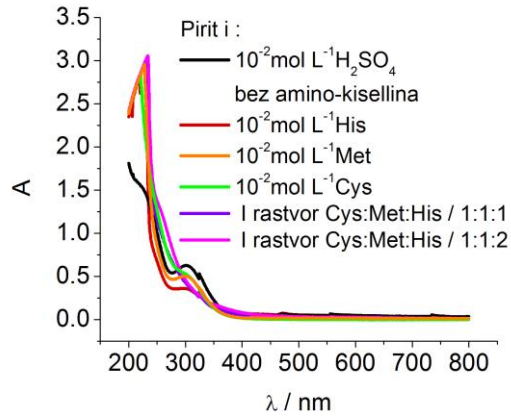


Slika 6.103. Apsorpcioni spektri za različito vreme rastvaranja minerala kovelina u: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cys}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Met}$; e) I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2

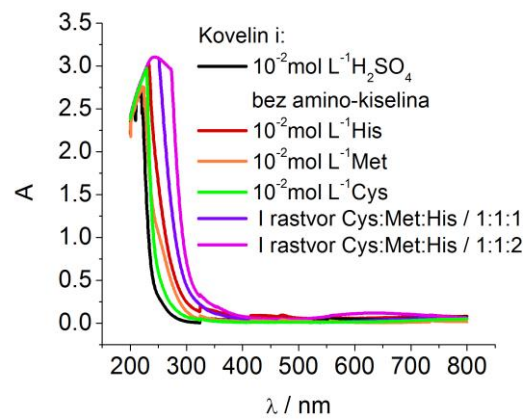


Slika 6.104. Apsorpcioni spektri za različito vreme rastvaranja minerala halkopirita u: a) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; b) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{Cys}$; c) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{His}$; d) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{Met}$; e) I rastvoru Cys:Met:His/1:1:1; f) I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2

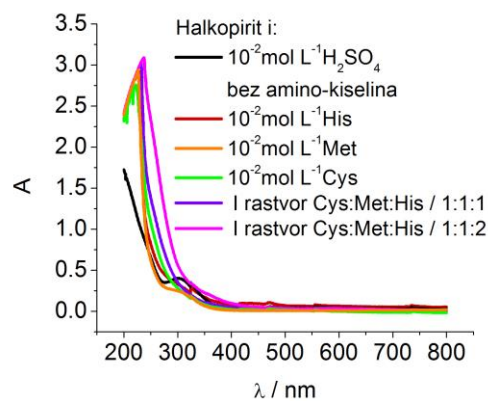
Na slici 6.105 su uporedno prikazani apsorpcioni spektri za filtrirane rastvore nakon 21. dana stajanja sprasenih minerala u rastvorima amino-kiselina. Na njoj se



a)



b)



c)

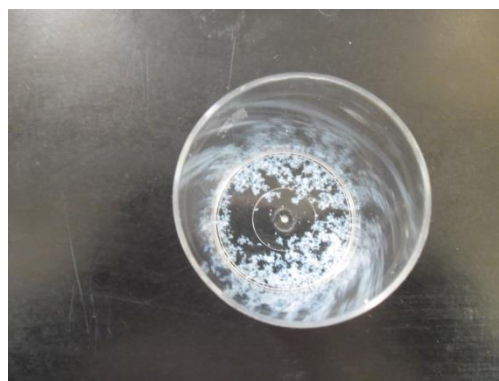
Slika 6.105. Uporedni apsorpcioni spektri za filtrirane rastvore amino-kiselina nakon stajanja minerala u njima 21. dan: a) pirit; b) kovelin; c) halkopirit

vidi da za razliku od apsorpcionih spektara pirita i halkopirita kod apsorpcionog spektra kovelina ne postoji apsorpcioni pik u oblasti $\lambda = 300\text{nm}$ ni u jednom rastvoru, ali se u rastvoru Cys:Met:His / 1:1:2 u oblasti $\lambda = 650\text{nm}$ primećuje slabi pik.

Zbog pojave zamućenja tokom stajanja sprášenog kovelina u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2, da bi se ustanovilo da li Cu i rastvor $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ His ili I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 grade neki kompleks, napravljen je rastvor $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ CuSO_4 u $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 i dodavani su mu $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ His i I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 u različitim odnosima. Na slikama 6.106 i 6.107 je prikazan njihov izgled, a na slikama 6.108 i 6.109 su prikazani njihovi apsorpcioni spektri. Kada je I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 dodavan u $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ CuSO_4 u odnosima 1:1 i 1:2 javljalo se beličasto homogeno zamućenje u čitavom rastvoru koje je bilo stabilno sve vreme. Izgled zamućenja je bio sličan zamućenju koje se javljalo tokom stajanja sprášenog kovelina u I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2. Kod razblaženja 1:20 se takođe javljalo beličasto homogeno zamućenje čitavog rastvora, ali vremenom su se izdvojile beličaste pahuljice u bistrom providnom rastvoru (Slika 6.107).



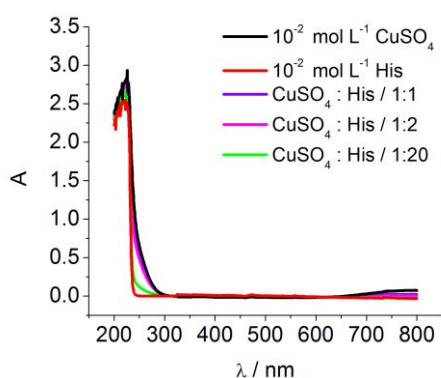
Slika 6.106. Izgled rastvora neposredno nakon dodavanja I rastvora Cys:Met:His/1:1:2 u $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ CuSO_4 . Zapreminski odnos $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ CuSO_4 i I rastvora Cys:Met:His/1:1:2 s leva na desno: 1:1; 1:2; 1:20



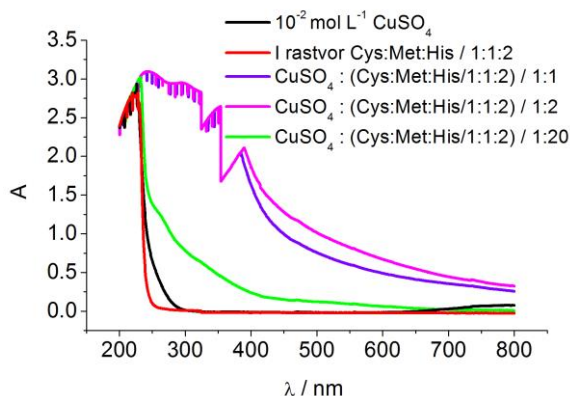
Slika 6.107. Izgled rastvora sa zapreminskim odnosom 1:20 rastvora $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ CuSO_4 prema I rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 nakon 30 min stajanja

Na slici 6.108 se vidi da su apsorpcioni spektri u UV oblasti u rastvorima 10^{-2} mol L⁻¹ CuSO₄ i 10^{-2} mol L⁻¹ His u zapreminskom odnosu 1:1 i 1:2 isti kao kod čistog rastvora 10^{-2} mol L⁻¹ CuSO₄.

Na slici 6.109 se vidi da su apsorpcioni spektri slični kada su zapreminski odnosi 10^{-2} mol L⁻¹ CuSO₄ i I rastvora Cys:Met:His/1:1:2, 1:1 i 1:2 i da se javljaju pikovi u oblasti $\lambda = 350\text{nm}$ i $\lambda = 400\text{nm}$.



Slika 6.108. Apсорpcioni spektri za rastvor 10^{-2} mol L⁻¹ CuSO₄ i 10^{-2} mol L⁻¹ His u različitim odnosima



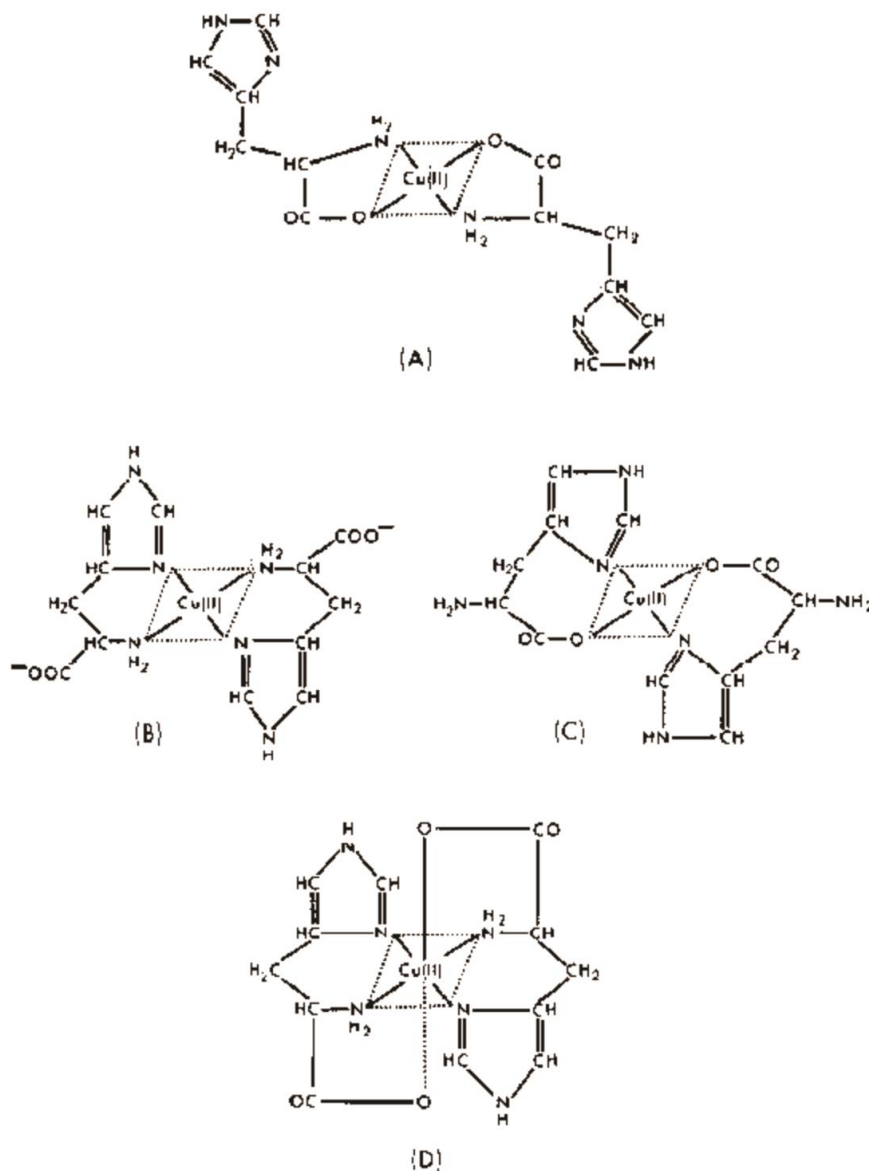
Slika 6.109. Apсорpcioni spektri za rastvor 10^{-2} mol L⁻¹ CuSO₄ i I rastvor Cys:Met:His/1:1:2 u različitim odnosima

Bakar (II) formira stabilne komplekse sa amino-kiselinama helatiranjem (Hakimi i Aliabadi, 2012).

Sarkar i Wigfield, 1967 su za Cu (II)-histidin kompleks u vidljivoj oblasti izmerili λ_{max} od 625-645nm za pH vrednosti od 5.5 do 10, a za pH 7.5 u UV oblasti su izmerili 242nm. Oni smatraju da Cu (II)-histidin kompleks nastaje vezivanjem bakra (II) za azot iz amino grupe, a ne iz imidazola. Prema Mesu i dr., 2006 u jako kiselim uslovima, Cu (II) i His su prisutni kao slobodni joni, ali oko pH=2 počinje koordinacija preko deprotonacije karboksilne grupe i nastaju intermedijeri $\text{Cu}^{2+}[\text{H}_3\text{His}^+(\text{O}_c)]$ i $\text{Cu}^{2+}[\text{H}_3\text{His}^+(\text{O}_c)]_2$. Koordinacija preko O_c je praćena padom vrednosti pKa drugih receptornih grupa što dovodi do istovremene konverzije u bidente $\text{Cu}^{2+}[\text{H}_2\text{His}^0(\text{O}_c, \text{N}_{\text{am}})]$ i $\text{Cu}^{2+}[\text{H}_2\text{His}^0(\text{O}_c, \text{N}_{\text{am}})]_2$. Koordinacija imidazolovog prstena počinje oko pH=3 i dovodi do formiranja mešovitog ligand kompleksa $\text{Cu}^{2+}[\text{H}_2\text{His}^0(\text{O}_c, \text{N}_{\text{am}})]$ $[\text{HHis}^0(\text{O}_c, \text{N}_{\text{am}}, \text{N}_{\text{im}})]$ i $\text{Cu}^{2+}[\text{H}_2\text{His}^0(\text{O}_c, \text{N}_{\text{am}})]$ $[\text{HHis}^0(\text{O}_c, \text{N}_{\text{am}}, \text{N}_{\text{im}})]$ oko pH=5, a to

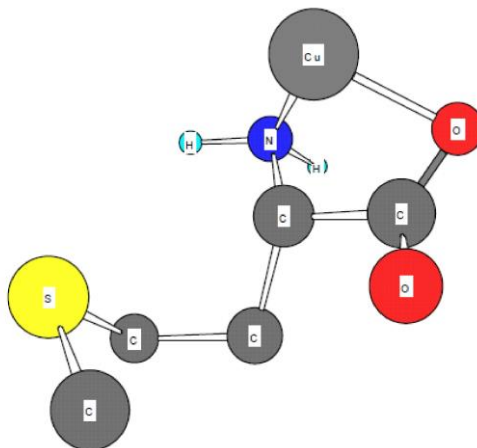
pokazuje da se koordinacija imidazolovog prstena obično javlja preko N^π atoma. Na pH > 7, dvostruki-tridentni ligand Cu²⁺ [HHis⁰(Oc,N_{am},N_{im})]₂ je glavna vrsta sa atomom N u ekvatorijalnoj ravni i atom kiseonika u aksijalnoj poziciji. Ovaj kompleks se razlaže na pH > 10 u bakar oksid/hidroksid precipitat (Mesu i dr., 2006).

Moguće strukture Cu (II)-histidin kompleksa kada je njihov molski odnos 1:2 su date na slici 6.110.



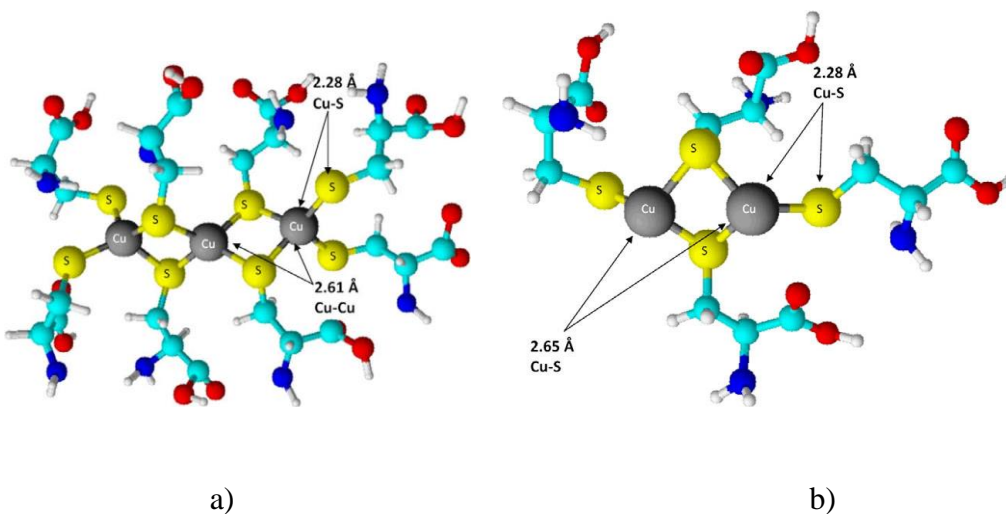
Slika 6.110. Moguće strukture Cu (II)-histidin helata u molskom odnosu Cu (II) prema histidinu 1:2 (Sarkar i Wigfield,1967)

Istraživanja su pokazala da Cu (II)-metionin kompleks nastaje kao rezultat interakcije metala i sa amidnom i sa karboksilnom grupom (Slika 6.111), a ne sa indolnim ostatkom ili sumporom (Sajadi i dr., 2011).



Slika 6.111. Šematske strukture vrsta interakcija za Cu-Met (Sajadi i dr., 2011)

Na slici 6.112. su date predložene strukture za Cu (II)-cistein kompleks.



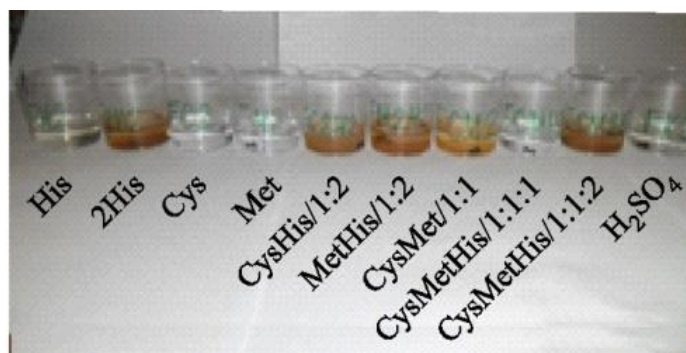
Slika 6.112. Predložene strukture za Cu (II)-cistein kompleks za: a) 1:2 i 1:6 Cu: Cys; b) 1:4 Cu: Cys (Dokken i dr., 2009)

Na koji način cistein, metionin i histidin u molskom odnosu Cys:Met:His/1:1:2 grade kompleksno jedinjenje plave boje sa jonima bakra iz kovelina biće predmet budućih istraživanja.

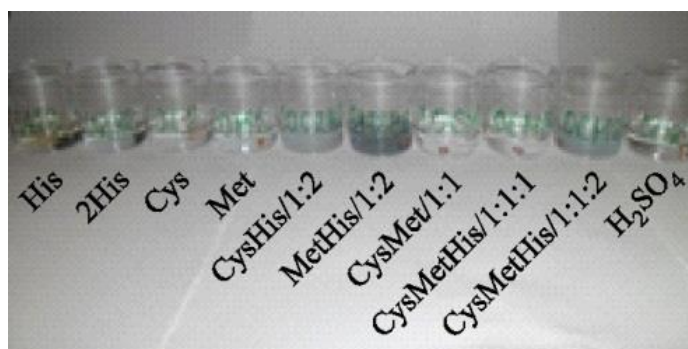
6.4. RASTVARANJE GVOŽĐA I BAKRA U PRISUSTVU AMINO-KISELINA U RASTVORU SUMPORNE KISELINE

Da bi se video efekat amino-kiselina na rastvaranje gvožđa i bakra, zakovice od gvožđa i bakra su ostavljane da stoje u rastvore amino-kiselina u periodu od 5 dana. Ispitivanja su izvršena u sledećim rastvorima amino-kiselina: 10^{-2} mol L⁻¹ Met, 10^{-2} mol L⁻¹ Cys, 10^{-2} mol L⁻¹ His, $2 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ His, 10^{-2} mol L⁻¹ Cys:His/1:2, 10^{-2} mol L⁻¹ Met:His/1:2, 10^{-2} mol L⁻¹ Cys:Met/1:1, I rastvor Cys:Met:His/1:1:1 i I rastvor Cys:Met:His/1:1:2.

Na slici 6.113 su prikazani rastvori nakon pet dana stajanja zakovica od gvožđa i bakra u njima. Na njoj se može videti da u rastvorima gde je prisutan histidin dolazi do pojave intenzivnih obojenja rastvora kako kod zakovica od gvožđa tako i kod zakovica od bakra, što ukazuje na značaj histidina u stvaranju kompleksa i njegov značaj u molekulu rusticianina.



a)



b)

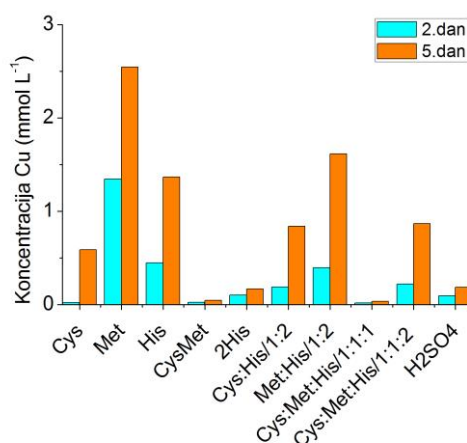
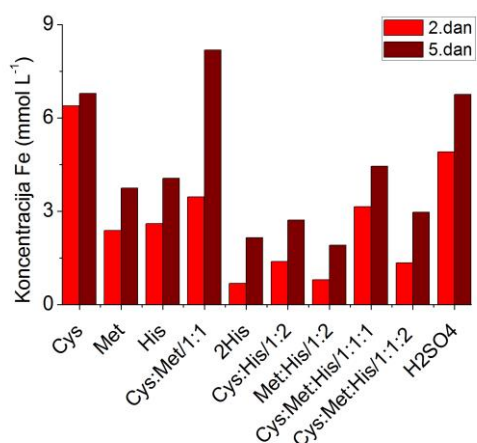
Slika 6.113. Rastvori amino-kiselina nakon stajanja 5 dana zakovica od gvožđa (a) i bakra (b) u njima.

Koncentracije gvožđa i bakra u rastvorima amino-kiselina nakon stajanja zakovica u njima prikazane su na slikama 6.114 i 6.115, respektivno.

Rezultati pokazuju da se gvožđe najbolje rastvara u cisteinu, Cys:Met/1:1 i sumpornoj kiselinu bez dodataka, a bakar u metioninu, histidinu i Met:His/1:2.

Smanjeno rastvaranje gvožđa u rastvoru Cys:Met:His/1:1:1 u odnosu na njegovo rastvaranje u rastvoru Cys:Met/1:1 i najmanje rastvaranje gvožđa u rastvorima 2His, Cys:His/1:2, Met:His/1:2 i Cys:Met:His/1:1:2 (Slika 6.114) ukazuje da rastvori sa histidinom manje rastvaraju gvožđe nego rastvori bez histidina.

Najmanje rastvaranje bakra je u rastvorima Cys:Met/1:1, 2His, Cys:Met:His/1:1:1 i sumpornoj kiselinu bez dodataka (Slika 6.115). Nešto veće rastvaranje bakra je u rastvorima Cys, Cys:His/1:2 i Cys:Met:His/1:1:2, ali znatno manje od rastvaranja u rastvorima Met, His i Met:His/1:2. Ovo ukazuje da prisustvo cisteina doprinosi smanjenju rastvaranja bakra.



Slika 6.114. Koncentracije gvožđa u filtriranim rastvorima nakon 5 dana stajanja zakovica od gvožđa u njima

Slika 6.115. Koncentracije bakra u filtriranim rastvorima nakon 5 dana stajanja zakovica od bakra u njima

7. Zaključak

U disertaciji su prikazani rezultati ispitivanja uticaja amino-kiselina koje ulaze u sastav amino-kiselinske sekvence proteina rusticianina na rastvaranje pirita, kovelina i halkopirita. Rusticianin je deo enzimskog sistema bakterije *A. ferrooxidans* koji učestvuje u oksidaciji gvožđa.

Elektrohemijski rezultati su pokazali da metionin i histidin ne utiču ili deluju inhibitorno na anodne i katodne reakcije rastvaranja svih ispitivanih minerala. Cistein, rastvori amino-kiselina sa molskim odnosom Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2 deluju inhibitorno na katodno rastvaranje svih ispitivanih minerala, a mogu da pospešuju, inhibiraju ili da ne utiču na anodne reakcije rastvaranja minerala.

Hemijske analize rastvora nakon elektrohemijjskog tretiranja sulfidnih minerala su pokazale da su kod pirita pri svim koncentracijama svih rastvora amino-kiselina koncentracije gvožđa kod anodne polarizacije manje nego kod katodne, osim kod amino-kiselina koncentracije 10^{-2} mol L⁻¹ i njihovih mešavina najveće koncentracije i kada su kod nekih rastvora te koncentracije približno jednake. U slučaju kovelina situacija je obrnuta, tj. koncentracije bakra kod anodne su uvek veće nego kod katodne polarizacije. Ispitivanja dva uzorka halkopirita su pokazala da je njihovo elektrohemijjsko ponašanje slično, i da se koncentracije gvožđa i bakra za vreme anodne i katodne polarizacije odnose kao kod pirita i kovelina respektivno. Kod njih su koncentracije gvožđa kod anodne polarizacije manje nego kod katodne, a za koncentracije bakra je obrnuto.

Ispitivanja rastvaranja prahova minerala sa stajanjem su pokazala da u prisustvu rastvora koji sadrže histidin (His, Cys:Met:His/1:1:1 i Cys:Met:His/1:1:2) dolazi do obojenja rastvora kod svih minerala što ukazuje na stvaranje kompleksnog jedinjenja. U prisustvu rastvora Cys:Met:His/1:1:2 kod kovelina se pojavila plava, a kod pirita i halkopirita žuta boja. U rastvoru mešavine amino-kiselina sa manjim sadržajem histidina Cys:Met:His/1:1:1 plavi kompleks nastaje nakon dužeg stajanja, a obojenje rastvora je slabije. Hemijske analize rastvora nakon filtriranja su pokazale da rastvor

Cys:Met:His/1:1:2 sa molskim odnosom kao u rusticianinu smanjuje rastvaranje svih ispitivanih sulfidnih minerala.

Na osnovu rezultata stajanja zakovica u rastvorima amino-kiselina može se zaključiti da cistein bolje od metionina rastvara zakovice od gvožđa, a na zakovice od bakra njihov efekat je obrnut. Dodavanje histidina drugim amino-kiselinama smanjuje rastvaranje gvožđe, a dodavanje cisteina drugim amino-kiselinama smanjuje rastvaranje bakra.

Elektrohemijski rezultati, rezultati luženja minerala i rastvaranja čistog gvožđa i bakra ukazuju na to da histidin u rastvoru Cys:Met:His/1:1:2 ima glavnu ulogu u nastajanju kompleksa sa jonima gvožđa i bakra iz sulfidnih minerala. Na koji način mešavina amino-kiselina cisteina, metionina i histidina u molskom odnosu kao kod amino-kiselinske sekvence rusticianina Cys:Met:His/1:1:2 gradi kompleksna jedinjenja plave kada se doda kovelinu, odnosno žute boje kada se doda piritu i halkopiritu će biti predmet budućih istraživanja.

Literatura

- Abd El -Halim A.M., Alonso-Vante N., Tributsch H., Iron/ sulphur centre mediated photoinduced charge transfer at (100) oriented pyrite surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 399 (1995) 29 –39.
- Abdel Ghanyl N.A., The Inhibitive Effect of Some Amino Acids on the Corrosion Behaviour of 316L Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution, *Mod. Appl.Sci.* 5 (4) (2011) 19 –29.
- Abdel Rahman H.H., Moustafa A.H.E., Awad M.K., Potentiodynamic and Quantum Studies of Some Amino Acids as Corrosion Inhibitors for Copper, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 1266 – 1287.
- Abraitis P.K., Patrick 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.* 68 (2) (2004) 343–351.
- Ahmadi A., Schaffie M., Petersen J., Schippers A., Ranjbar M., Conventional and electrochemical bioleaching of chalcopyrite concentrates by moderately thermophilic bacteria at high pulp density, *Hydrometallurgy* 106 (2011) 84 – 92.
- Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M., Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems. *Miner. Eng.* 34 (2012) 11–18.
- Akcil A., Ciftci H., Deveci H., Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate, *Miner. Eng.* 20 (2007) 310 –318.
- Almeida T.Ch, Garcia E. M., Silva H. W. A., Matencio T., Lins V. F. C., Electrochemical study of chalcopyrite dissolution in sulfuric, nitric and hydrochloric acid solutions, *Int. J. Miner. Process.* 149 (2016) 25 – 33.
- Amin M. A., Khaled K.F., Mohsen Q., Arida H.A., A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 1684 – 1695.

- Andronic L., Isac L., Duta A., Photochemical synthesis of copper sulphide /titanium oxide photocatalyst, *J.Photoch. Photobio. A: Chem.* 221 (2011) 30 – 37.
- An-na W., Yan-fei Z., Chun-li Z., Yun-jie D., Yuan-dong L., Jia Z., Guo-hua G., Jian-she L., Purification and enzymatic characteristics of cysteine desulfurase, IscS, in *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 23270, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 1450 –1457.
- Antonijević M.M., Dimitrijević M., Janković, Z., Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy* 46 (1997) 71 – 83.
- Antonijevic M.M., Mihajlovic R.P., Vukanovic B.V., Natural pyrites as an electrochemical sensor for potentiometric titration with EDTA, mercury (II) and silver (I), *J.Solid State Electrochem* 5 (2001) 29 – 35.
- Antonijevic M.M., Mihajlovic R.P., Vukanovic B.V., Natural Monocrystalline Pyrite as Sensor for Potentiometric Redox Titrations. Part I. Titrations with Permanganate, *Sensors* 2 (2002) 153 – 163.
- Antonijević, M.M., Janković, Z.D, Dimitrijević M.D., Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy* 71 (2004) 329 – 334.
- Antonijević M. M., Bogdanovic G. D., Investigation of the leaching of chalcopyritic ore in acidic solutions, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 245 – 256.
- Antonijević M. M., Bogdanovic G. D., Šerbula S.M., Milić S.M., Influence of grain size on chalcopyrite ore leaching in acidic medium, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (8-9) (2007) 911 – 919.
- Aouniti A., Khaled, K.F, Hammouti B., Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure of Some Amino Acids on the Corrosion of Armco Iron in Molar HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 5925 – 5943.
- Arce E. M., González I., A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution, *Int. J. Miner. Process.* 67 (2002) 17 – 28.
- Asmus B., Gossan or the iron cap, *Archaeometallurgy* (2013) 1 – 3.
- Baba A. A, Balogun A. F., Bale R.B., Adekola F. A., Alabi A. G. F., Treatment of a Nigerian Covellite Ore. Part I: Dissolution Kinetics Study by Ammonia Solution, *Russ J Non-Ferr. Met.* 58 (1) (2017) 1–7.

- Baker J.B., Banfield F.J., FEMS Microbiol. Ecol. 44 (2003) 139 – 152.
- Baker-Austin C., Dopson M. Life in acid: pH homeostasis in acidophiles, Trends Microbiol. 15 (4) (2007) 165 – 171.
- Barouni K., Bazzi L., Salghi R., Mihit M., Hammouti B., Albourine A., El Issami S., Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, Mater. Lett. 62 (2008) 3325 – 3327.
- Barth A., The infrared absorption of amino acid side chains, Prog. Biophys. Mol. Bio. 74 (2000) 141 – 173.
- Basson P., Gericke M., Grewar T.L., Dew D.W., Nicol M.J., The effect of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. III. Bioleaching, Hydrometallurgy 133 (2013) 176 – 181.
- Basu M., Sinha A.K., Pradhan M., Sarkar S., Negishi Y., Pal T., Evolution of Hierarchical Hexagonal Stacked Plates of CuS from Liquid–Liquid Interface and its Photocatalytic Application for Oxidative Degradation of Different Dyes under Indoor Lighting, Environ.Sci. Technol.44 (2010) 6313 – 6318.
- Batty J.D., Rorke G.V., Development and commercial demonstration of the BioCOP™ thermophile process, Hydrometallurgy 83 (2006) 83 – 89.
- Belle C., Rammal W., Pierre J.L., Sulfur ligation in copper enzymes and models, J. Inorg. Biochem. 99 (2005) 1929 – 1936.
- Bengrine A. , Guiliani N., Appia-Ayme C., Jedlicki E., Holmes D. S., Chippaux M., Bonnefoy V., Sequence and expression of the rusticyanin structural gene from *Thiobacillus ferrooxidans* ATCC33020 strain, BBA 1443 (1998) 99 – 112.
- Beškoski P.V., Matić F.V., Milić J., Gođevac D., Mandić B., Vrvic M.M, Oxidation of dibenzothiophene as a model substrate for the removal of organic sulphur from fossil fuels by iron(III) ions generated from pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, J. Serb. Chem. Soc. 72 (6) (2007) 533 – 537.
- Bevilaqua, D. and García, O., 2005, “Oxidación de sulfuros de cobre por *A. ferrooxidans*: Análisis de las fases líquidas y sólidas.” In Fundamentos y perspectivas de las tecnologías biomineras. 1a edición, (F. Acevedo and J. C. Gentina, Eds.), Valparaíso, Chile: Ediciones universitarias de Valparaíso

- Biegler T., Oxygen reduction on sulphide minerals, Part II, Relation between activity and semiconducting properties of pyrite electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 70 (1976) 265 – 275.
- Biegler T., Reduction kinetics of chalcopyrite electrode surface, *J. Electroanal. Chem.* 85 (1977) 101 – 106.
- Biegler T., Swift D.A, Anodic behavior of pyrite in acid solution, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 415 – 420.
- Biegler T., Horne M.D., The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite. *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1363 – 1369.
- Blake II R. C., Shute E. A., Respiratory Enzymes of *Thiobacillus ferrooxidans*, A kinetic study of electron transfer between iron end rusticyanin in sulfat media* , *J. Biol. Chem.* 262 (31) (1987) 14983 – 14969.
- Blake II R. C., White K. J., Shute E. A., Effect of Divers Anions on the Electron-Transfer Reaction between Iron and Rusticyanin from *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biochemistry* 30 (1991) 9443 – 9449.
- Blake II R.C., Sasaki K., Ohmura N., Does aporusticyanin mediate the adhesion of *Thiobacillus ferrooxidans* to pyrite?, *Hydrometallurgy* 59 (2001) 357 – 372.
- Bo F., Hongbo Z., Rubing Z., Guanzhou Q., Bioleaching of chalcopyrite by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp. and *Leptospirillum ferriphilum*, *Int.Biodeterior. Biodegr.* 62 (2008) 109 – 115.
- Bobina M., Kellenberger A., Millet J., Muntean C., Vaszilcsin N., Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presencenof L-histidine as corrosion inhibitor, *Corrosion Sci.* 69 (2013) 389 – 395.
- Boekema C., Krupski A.M., Varaste M., Parvin K., VanTil F., VanDerWoude F., Sawatzky G.A., Cu and Fe valence states in CuFeS_2 , *J. Magn.Magn. Mater.* 272 – 276 (2004) 559–561.
- Bosecker K., Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiol. Rev.* 20 (1997) 592 – 604.
- Brierley C. L., How will biomining be applied in future? *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008a) 1302 – 13010.
- Brierley J.A., A perspective on developments in biohydrometallurgy *Hydrometallurgy* 94 (2008b) 2 – 7.

- Brosnan J. T., Brosnan M. E., The Sulfur-Containing Amino Acids: An Overview, *J. Nutr.* 136, (2006) 1636S – 1640S.
- Canales C., Acevedo F., Gentina J.C., Laboratory-scale continuous bio -oxidation of a gold concentrate of high pyrite and enargite content, *Process Biochem.* 37 (2002) 1051 – 1055.
- Chandra A.P., Gerson A.R., The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective, *Surf. Sci.Rep.*65 (2010) 293 – 315.
- Chemistry LibreTex, Transition Metals in Biology - Chemistry LibreTexts.htm
- Cheng C.Y., Lawson F., The kinetics of leaching covellite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions, *Hidrometallurgy* 27 (1991) 269 – 284.
- Chung J.S, Sohn H.J., Electrochemical behaviors of CuS as a cathode material for lithium secondary batteries, *J.Power Sources* 108 (2002) 226 – 231.
- Clark M.E., J.D. Batty J.D., Buuren C.B., Dew D.W.,Eamon M.A., Biotechnology in minerals processing: Technological breakthroughs creating value, *Hydrometallurgy* 83 (2006) 3 – 9.
- Córdoba E. M., Muñoz J. A., Blázquez M. L., González F., A. Ballester A., Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects, *Hydrometallurgy* 93 (2008) 81 – 87.
- Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A., Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 °C, *Miner. Eng.* 22 (2009) 229 – 235.
- Crundel F K. The Influence of the Electronic Structure of Solidson the Anodic Dissolution and Leaching of Semiconducting Sulphide Minerals, *Hydrometallurgy* 21 (1988) 155 – 190.
- Crundel F.K. The semiconductor mechanism of dissolution and the pseudo-passivation of chalcopyrite, *Can. Metall. Quart.* 54 (3) (2015) 279 – 288.
- Debernardi G., Carlesi C., Chemical-electrochemical approaches to the study passivation of chalcopyrite , *Min. Proc. Ext. Met. Rev.*, 34 (2013) 10 – 41.
- Dokken K. M., Parsons J. G., McClure J., Gardea-Torresdey J. L., Synthesis and structural analysis of copper(II) cysteine complexes, *Inorg.Chim. Acta* 362 (2009) 395 – 401.

- Donaire A., Jimé'nez B., Ferná'ndez C.O., Pierattelli R., Niizeki, Jose'-Mari'a Moratal, Hall J. F.,| Kohzuma T., Metal-Ligand Interplay in Blue Copper Proteins Studied by 1HNMR Spectroscopy: Cu(II)-Pseudoazurin and Cu(II)-Rusticyanin, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13698 – 13708.
- Dreisinger D., Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper, *Hydrometallurgy* 83 (2006) 10 – 20.
- Druschel G., Borda M., Comment on ‘‘Pyrite dissolution in acidic media’’ by M. Descostes, P. Vitorge, C. Beaucaire, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 70 (2006) 5246–5250.
- Dutrizac J.E., Elemental Sulphur Formation During the Ferric Chloride Leaching of Chalcopyrite, *Hydrometallurgy* 23 (1990) 153 – 176.
- Eddy N.O., Awe1 F.E., Gimba C.E., Ibisi N.O., Ebenso E.E., QSAR, Experimental and Computational Chemistry Simulation Studies on the Inhibition Potentials of Some Amino Acids for the Corrosion of Mild Steel in 0.1 M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 931 – 957 .
- Edwards K.J., Goebel B.M., Rodgers T.M., Schrenk M.O., Gihring T.M., Cardona M.M., Hu B., McGuire M.M., Hamers R.J., Pace N.R., Banfield J.F., Geomicrobiology of Pyrite (FeS₂) Dissolution:Case Study at Iron Mountain, California, *Geomicrobiol. J.* 16 (1999) 155 – 179.
- El-Deab M.S., Interaction of cysteine and copper ions on the surface of iron: EIS, polarization and XPS study, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 223 – 227.
- El Ibrahimy B., Jmiai A., Bazzi L., El Issami S., Amino Acids and their Derivatives as Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys, *Arab. J. Chem.* In press, accepted manuscript, Available online 31 July 2017.
- Elorza-Rodríguez E., Nava-Alonso F., Jara J., Lara-Valenzuela C., Treatment of pyritic matrix gold–silver refractory ores by ozonization-cyanidation, *Miner. Eng.* 19 (2006) 56 – 61.
- Fouda A. S, El-desoky A.M., Nabiha A., Inhibitive, Adsorption, Synergistic Studies on Copper Corrosion in Nitric Acid Solutions by Some Organic Derivatives, *Adv. Mater. Corr.* 2 (2013) 1 – 15.
- Fullston D., Fornasiero D., Ralston J., Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals, *Colloid. Surface A* 146 (1999) 113 – 121.

- Gadd G. M., Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation, *Geoderma* 122 (2004) 109 – 119.
- Ghali E., Dandapani B., Lewenstam A., Anodic dissolution of copper (II) sulphide, *Surface Technol.* 12 (1981) 265 – 268.
- Gao L., Du J., Ma T. Cysteine-assisted synthesis of CuS-TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 43 (2017) 9559 – 9563.
- Gebhardt J.E., McCarron J.J., Richardson P.E. The effect of cathodic treatment on the anodic polarization of copper sulfides, *Hydrometallurgy* 17 (1986) 27 – 38.
- Gericke M., Govender Y., Pinches A., Tank bioleaching of low-grade chalcopyrite concentrates using redox control, *Hydrometallurgy* 104 (2010) 414 – 419.
- Ghali E., Dandapani B., Anodic dissolution of copper (II) sulphide, *Surf. Technol.* 12 (1981) 265 – 268.
- Ghahremaninezhad A., Dixon D.G., Asselin E., Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS₂) dissolution in sulfuric acid solution, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 97 – 112.
- Ghorbani Y., Becker M., Mainza A., Franzidis J.P., Petersen J., Large particle effects in chemical/biochemical heap leach processes - A review, *Miner. Eng.* 24 (2011) 1172 – 1184.
- Ghosh B., Mukhopadhyaya, B.P., Bairagya H.R., Effect of amino acids on bioleaching of chalcopyrite ore by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Afr. J. Biotechnol.* 11 (2012), 1991 – 1996.
- Giles N.M., Watts A.B., Giles G.I., Fry F.H., Littlechild J.A., Jacob C., Metal and Redox Modulation, *Chem. Biol.* 10 (2003) 677 – 693.
- Gomez C., Figueroa M., Munoz J., Blazquez M.L., Ballester, Electrochemistry of chalcopyrite, *Hydrometallurgy* 43 (1996) 331 – 334.
- Gowri S., Sathiyabama J., Rajendran S., Corrosion inhibition by amino acids – an over review, *Eur. Chem. Bull.* 1(11) (2012) 470 – 476.
- Hackl R.P., Dreisinger D.B., Peters E., King J.A., *Hydrometallurgy* 39 (1995) 25–48.
- Hakimi M. Aliabadi T.S., Coordination Chemistry of Copper α - Amino Acid Complexes, *WAP* 2 (10) (2012) 431 – 443.
- Hallberg K.B., Johnson D.B., Gonzalez-Toril E., New perspectives in acid mine drainage microbiology, *Extremophiles* 14 (2010) 9 – 19.

- Hansford G.S., T. Vargas T., Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes, *Hydrometallurgy* 59 (2001) 135 – 145.
- Hilrichs E., Bertram R., Anodic dissolution of copper sulphides in sulphuric acid solution, *Hydrometallurgy* 11 (1983) 195 – 206.
- Hiro Yoshi 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* 74 (2004) 103 – 116.
- Holliday R.I., Richmond W.R., 1990, An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution, *J. Electroanal. Chem.* 288 (1990) 83 – 98.
- Holm R.H., Kennepohl P., Solomon E.I., Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2239 – 2314.
- Holmes P.R., Crundwell F.K., The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study, *Geoch. Cosmochim. Ac.* 64 (2) (2000) 263 – 274.
- Hosseinzadeh P., Lu Y., Design and fine-tuning redox potentials of metalloproteins involved in electron transfer in bioenergetics, *BBA* 1857 (2016) 557 – 581.
- Hu Y., He Z., Hu W., Peng H., Zhong H., Effect of two kinds of amino-acids on bioleaching metal sulfide, *Trans. Nonferrous Met. Sosc. China* 14 (2004) 794 – 797.
- Hübner M., Hauer I., Müller C., Rusu D., Botond K., David L., Spectroscopic studies of copper(II) complex with some amino acid as ligand, *Analele Universității de Vest din Timișoara, Seria Fizică LV*, (2011) 77 – 85.
- Hyun-A K., Keun-Young L., Byung-Tae L., Soon-Oh K., Kyoung-Woong K., Comparative study of simultaneous removal of As, Cu, and Pb using different combinations of electrokinetics with bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Water res.* 46 (2012) 5591 – 5599.
- Ida C., Sasaki K., Ando A., Blake II C.R., Saiki H., Ohmura N., Kinetic Rate Constant for Electron Transfer between Ferrous Ions and Novel Rusticianin Isoform in *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *J. Biosci. Bioeng.* 95 (5) (2003) 534 – 537.
- IUPAC, Nomenclature and symbolism for amino acids and peptides, *Pure Appl. Chem.* 56 (5) (1984) 595 – 624.

- Jacob C., Giles GI, Giles NM, Sies H., Sulfur and selenium: the role of oxidation state in protein structure and function, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 42 (39) (2003) 4742 – 4758.
- Jacobs J. A., Lehr J.H., Testa S. M., *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation*, John Wiley & Sons, (2014) 462 – 462
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118749197.app7/pdf>
- Jameson E., Rowe O.F., Hallberg K.B., Johnson D.B., Sulfidogenesis and selective precipitation of metals at low pH mediated by *Acidithiobacillus* spp. and acidophilic sulfate-reducing bacteria, *Hydrometallurgy* 104 (2010) 488 – 493.
- Jin-yan L., Xiu-xiang T., Pei C., Study of formation of jarosite mediated by *Thiobacillus ferrooxidans* in 9K medium, *Proc. Earth Plan. Sci.* 1 (2009) 706 – 712.
- Johnson D.B., Hallberg K.B., Acid mine drainage remediation options: a review, *Sci. Total Environ.* 338 (2005) 3 – 14.
- Johnson, D.B., Biohydrometallurgy and the environment: intimate and importinterplay. *Hydrometallurgy* 83 (1–4) (2006) 153 – 166.
- Johnson D. B., Biodiversity and interactions of acidophiles: Key to understanding and optimizing microbial processing of ores and concentrates, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 1367 – 1373.
- Jurgeui G.A, Anodic Electrooxidation of a Copper Concentrate, *Hydrometallurgy* 17 (1987) 281 – 294.
- Kanao T., Kamimura K., Sugio T., Identification of a gene encoding a tetrathionate hydrolase in *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *J. Biotechnol.* 132 (2007) 16 – 22.
- Kawabe Y., Inoue C., Suto K., Chida T. Inhibitory Effect of High Concentrations of Ferric Ions, *J. biosci. bioeng.* 96 (4) (2003) 375 – 379.
- Kelsall G.H., Yin Q., D.J. Vaughan D.J., England K.E.R., Brandon N.P., Electrochemical oxidation of pyrite (FeS₂) in aqueous electrolytes, *Journal of Electroanal. Chem.* 471 (1999) 116 – 125.
- Keun-Young L. , Hyun-A K. ,Byung-Tae L.,Soon-Oh K. ,Young-Ho K. ,Kyoung-Woong K., A feasibility study on bioelectrokinetics for the removal of heavy metals from tailing soil, *Environ. Geochem. Health.* 33 (2011) 3 – 11.

- Klauber C., Parker A., Van Bronswijk W., Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy, *Int. J. Miner. Process.* 62 (2001) 65 – 94.
- Klauber C., A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution, *Int. J. Miner. Process.* 86 (2008) 1 – 17.
- Koleini S.M.J, Aghazadeh V., Sandström Å., Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite, *Miner. Eng.* 24 (2011) 381 – 38.
- Langhans D., Lord, Lampshire D., Burbank A., Baglin E., Biooxidation of an arsenic-bearing refractory gold ore, *Miner. Eng.* 8 (1995) 147 – 158.
- Ledin M. , Pedersen K., The environmental impact of mine wastes - Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes, *Earth-Sci. Rev.* 41 (1996) 67 – 108.
- Lee J., Pandey B. D., Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review, *Waste Manag.* 32 (2012) 3 – 18.
- Lei J., Huaiyang Z., XiaoTong P., Bio-oxidation of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Chinese Science Bulletin* 52 (19) (2007) 2702 – 2714.
- Lei J., Huaiyang Z., XiaoTong P., Ding Zhong hao The use of microscopy techniques to analyze microbial biofilm of the bio-oxidized chalcopyrite surface, *Miner. Eng.* 22 (2009) 37 – 42.
- Li J. Jiu , Tao G.H., Wang G., Sun C., Li P., Fang J., He L., Manipulating surface ligands of Copper Sulfide nanocrystals: Synthesis, characterization, and application to organic solar cells *J. Colloid Interface Sci.* 419 (2014) 142 – 147.
- Li F., Wu J., Qin Q., Li Z., Huang X., Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures, *Powd. Technol.* 198 (2010) 267 – 274.
- Li Y., Qian G., Li J., Gerson A. R., Chalcopyrite Dissolution at 650 mV and 750 mV in the Presence of Pyrite, *Metals* 5 (2015) 1556 – 1579.
- Li Y., Wei Z., Qian G. , Li J., Gerson A.R., Kinetics and Mechanisms of Chalcopyrite Dissolution at Controlled Redox Potential of 750 mV in Sulfuric Acid Solution, *Minerals* 6 (83) (2016) 1 – 18.

- Li Y., Qian G., Brown P. L., Gerson A. R., Chalcopryrite dissolution: Scanning photoelectron microscopy examination of the evolution of sulfur species with and without added iron or pyrite, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 212 (2017) 33 – 47.
- Liu Y., Dang Z., Lu G., Wu P., Feng Ch., Yi X., Utilization of electrochemical impedance spectroscopy for monitoring pyrite oxidation in the presence and absence of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Miner. Eng.* 24 (2011) 833 – 838.
- Liu J., Chakraborty S., Hosseinzadeh P., Yu Y., Tian S., Petrik I., Bhagi A., Lu Y., Metalloproteins containing cytochrome, iron–sulfur, or copper redox centers, *Chem. Rev.* 114 (2014) 4366 – 4469.
- Liu B., Ma Y., Zhao D., Xu L., Liu F., Zhou W., Guo L., Effects of morphology and concentration of CuS nanoparticles on alignment and electro-optic properties of nematic liquid crystal, *Nano Res.* 10 (2) (2017) 618 – 625.
- Lu J., Chen T., Wu J., Wilson P. Ch., Hao X., Qian J., Acid tolerance of an acid mine drainage bioremediation system based on biological sulfate reduction, *Bioresource Technol.* 102 (2011) 10401 – 10406.
- Mahdavian M., Attar M.M., Shiran F., Quantum Chemical Studies on Adsorption of Imidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 3.5% NaCl Solution, *Prog. Color Colorants Coat.* 8 (2015) 283 – 294.
- Majuste D., Ciminelli V.S.T., Osseo-Asare K., Dantas M.S.S., Magalhães- Paniago R., Electrochemical dissolution of chalcopryrite: Detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process, *Hydrometallurgy* 111-112 (2012) 114 – 123.
- Malki M., González-Toril E., Sanz J.L., Gómez F. Importance of the iron cycle in biohydrometallurgy, *Hydrometallurgy* 83 (2006) 223 – 228.
- Maluckov B.S., Corrosion of steels induced by microorganisms, *Metall. Mater. Eng.* 18 (2012a) 223 – 231.
- Maluckov B.S., Biofilmovi i korozija čelika, *Hemijski pregled* 53 (2012b) 119 – 123.
- Maluckov B., Uvođenje komercijalnog postrojenja za bioluženje rude bakra-šansa da Bor "pročisti pluća"/ The introduction of commercial plant for bioleaching of copper ores – Bor chance to "purify lungs", *Zbornik radova sa III Simpozijuma sa međunarodnim učešćem Rudarstvo 2012, (III International Simpozijum Mining 2012.)*, Zlatibor, 07-10. maj 2012c, 473 – 479.

- Maluckov B., Biocorrosion of copper and their alloys, *Tehnika*, 2 (2013) 242 – 244.
- Maluckov B., Biological oxidation of polymetallic ores as a potential possibility for the treatment of ore from the Čoka Marin, *Tehnika*, 65 (2014) 221 – 224.
- Maluckov B.S., Bioassisted processes for recovery of copper and gold, VI Symposium with international participation Mining 2015, Borsko jezero, 26. – 28.maj (2015a) 65 – 72.
- Maluckov B. S., Bioassisted phytomining of gold, *JOM* 67(5) (2015) 1075 – 1078.
- Maluckov B., Dimitrijević M., Kovačević R., Mladenović S., Uticaj leucina na anodno rastvaranje halkopirita u sumpornoj kiselini/ The effect of leucin on the anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid, 53. Savetovanje srpskog hemijskog društva i 2. Konferencija mladih hemičara Srbije, 53.Meeting of the Serbian Chemical Society and Second Conference of the Young Chemists of Serbia, Faculty of Science, Kragujevac, June 10-11 (2016) 26 – 29.
- Maluckov B.S., The Catalytic Role of *Acidithiobacillus Ferrooxidans* for Metals Extraction from Mining - Metallurgical Resource, *Biodiversity Int J* 1(3) (2017a) 109 – 119.
- Maluckov B.S., Otpad iz rudarsko-pirometalurške proizvodnje bakra i postupanje sa njim, *Tehnika* 68 (6) (2017b) 819 – 824.
- Maluckov B. S., Dimitrijević M., Kovačević R., Mladenović S., The electrochemical behavior of chalcopyrite in sulfuric acid in the presence of cysteine, *Rev. Roum. Chim.* 62 (11) (2017) 811 – 816.
- Maluckov B. S., Mitrić M. N., Electrochemical behavior of pyrite in sulfuric acid in presence of amino acids belonging to the amino acid sequence of rusticyanin, *Bioelectrochemistry* 123 (2018) 112 – 118.
- Matos J.B., Pereira L.P., Agostinho S.M.L., Barcia O.E., Cordeiro G.G.O., D’Elia E., Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *J. Electroanal. Chem.* 570 (2004) 91 – 94.
- Mathiyazhagan N. and Natarajan D., Bioremediation on Effluents from Magnesite and Bauxite Mines using *Thiobacillus* Spp and *Pseudomonas* Spp *Bioremed. Biodegrad.* 21 (2011) 2 – 6.
- Mackonnon D.J., Fluidised-bed anodic dissolution of covellite, *Hydrometallurgy*, 2 (1976) 65 – 76.

- Medić D., Antonijević M., Milić S., Dimitrijević M. Amino kiseline kao inhibitori korozije bakra u 0.05M HCl, *Zastita Materijala* 56 (3) (2015) 297 – 303.
- Mendes J.O., da Silva E.C., Rocha A.B., On the nature of inhibition performance of imidazole on iron surface, *Corros. Sci.* 57 (2012) 254 – 259.
- Mesu J.G., Visser T., Soulimani F., van Faassen E. E., P. de Peinder E. E., Beale A.M., Weckhuysen B.M., New Insights into the Coordination Chemistry and Molecular Structure of Copper(II) Histidine Complexes in Aqueous Solutions, *Inorg. Chem.* 45 (5) (2006) 1960 – 1971.
- Milošev I., Pavlinac J., Hodošče M. and Lesar A. Amino acids as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: Experimental and theoretical study, *J. Serb. Chem. Soc.* 78 (12) (2013) 2069 – 2086.
- Morad M. S., Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008)1509 – 1518.
- Moreira R.R., Soares T.F., Ribeiro J., Electrochemical Investigation of Corrosion on AISI 316 Stainless Steel and AISI 1010 Carbon Steel: Study of the Behaviour of Imidazole and Benzimidazole as Corrosion Inhibitors, *Adv.Chem.Eng.Sci.* 4 (2014) 503 – 514.
- Moiescu C., Ardelean I.I., Benning L.G., The effect and role of environmental conditions on magnetosome synthesis, *Front. Microbiol.* 5 (2014) 1– 12.
- Muñoz P. B., Miller J. D., Wadsworth M. E., Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite, *Metall. Trans. B*, 10B (1979) 149 – 158.
- Murphy R., Strongin D.R., Surface reactivity of pyrite and related sulfides, *Surf. Sci. Rep.* 64 (2009) 1 – 45.
- Mu-qing Q., Shui-ying X., Wei-min Z., Gen-xuan W., A comparison of bioleaching of chalcopyrite using pure culture or a mixed culture, *Miner. Eng.*18 (2005) 987 – 990.
- Muszer A., Wódka J., Chmielewski T., Matuska S., Covellinisation of copper sulphide minerals under pressure leaching conditions, *Hydrometallurgy* 137 (2013) 1 – 7.
- Natarjan K.A., Microbial aspects of acid mine drainage and its bioremediation ,*Trans. Nonferrous met. Soc. China* 18 (2008) 1352 – 1360.

- Nava D., Gonz´alez I., Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5295 – 5303.
- Nemati M., Harrison S.T.L, Hansford G.S., Webb C., Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects, *Biochem. Eng. J.* 1 (1998) 171– 190.
- Niu Y., Sun F., Xu Y., Cong Zh., Wang E., Applications of electrochemical techniques in mineral analysis, *Talanta* 127 (2014) 211 – 218.
- Nunzi F., M. Woudstra, D. Campese, J. Bonicel, D. Morin, Bruschi M., Amino-acid sequence of rusticyanin from *Thiobacillus ferrooxidans* and its comparison with other blue copper proteins, *Biochim. Biophys. Ac.* 1162 (1993) 28 – 34.
- Oguzie E.E., Li Y., Wang F.H., Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion, *J. Colloid Interf. Sci.* 310 (2007a) 90 – 98.
- Oguzie E.E., Lia Y., Wang F.H., Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid, *Electrochim. Acta* 53 (2007b) 909 – 914.
- Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L., Bioleaching review B: processing in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries, *Appl. Microbiol. Biot.* 63 (2003) 249 – 257.
- Olvera O.G., Valenzuela P., Dixon D.G., Asselin E., Effect of cysteine on the electrochemical dissolution of chalcopyrite, *Hydrometallurgy* 169 (2017) 552 – 563
- Orell A., Navarro C. A., Arancibia R., Mobarec J. C., Jerez C. A., Life in blue: Copper resistance mechanisms of bacteria and Archaea used in industrial biomining of minerals, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 839 – 848.
- Osseo-Assare K., Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution processes, *Hydrometallurgy* 29 (1992) 61 – 90.
- Ozcan M., Karadağ F., Dehr İ., Interfacial Behavior of Cysteine between Mild Steel and Sulfuric Acid as Corrosion Inhibitor, *Acta Phys. Chim. Sin.* 24 (2008) 1387 – 1392.

- Parveen M., Mobin M, Novel Corrosion Inhibiting Formulations Involving Amino Acids and Surfactants for Mild Steel in Acid Medium, *IJSER* 4 (12) (2013) 167–175.
- Patent WO2014107394 A1, Processes for the enhanced bioleaching of ores.
- Peacey J., Xiarrjian G., Robles E., Copper hydrometallurgy-current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting, *Trans. Nonferrous met. Soc. China* 14 (3) (2004) 560 – 568.
- Pearce C.I., Pattrick R.A.D., Vaughan D.J., Henderson C.M.B., van der Laan G, Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d⁹ and d¹⁰ characteristics, *Geochim. Cosmochim. Ac* 70 (2006) 4635 – 4642.
- Petersen J., Dixon D.G., Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate, *Miner. Eng.* 15 (2002) 777 – 785.
- Petronijević Ž., Opšta i primenjena enzimologija I, Tehnološki fakultet, Leskovac, (2000) 232.
- Petrović M. B., Radovanović M. B., Simonović A. T., Milić S.M., M.M. Antonijević , The Effect of Cysteine on the Behaviour of Copper in Neutral and Alkaline Sulphate Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 9043 – 9057.
- Posfai M., Buseck P.R., Bazylinski D.A., Frankel R.B., Iron sulfides from magnetotactic bacteria: Structure, composition, and phase transitions, *Am. Mineral.* 83 (1998) 1469 – 1481.
- Price, D.C., Chilton, J.P., The electroleaching of bornite and chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 5 (1980) 381 – 394.
- Pradhan N., Nathsarma K.C., Rao K.S., Sukla L.B., Mishra B.K., Heap bioleaching of chalcopyrite: a review. *Miner. Eng.* 21(5) (2008) 355 – 365.
- Quatrini R., Appia-Ayme C., Denis Y., Ratouchniak J., Veloso F., Valdes J., Lefimil C., Silver S., Roberto F., Orellana O., Denizot F., Jedlicki E., Holmes D., Bonnefoy V., Insights into the iron and sulfur energetic metabolism of *Acidithiobacillus ferrooxidans* by microarray transcriptome profiling, *Hydrometallurgy* 83 (2006) 263 – 272.
- Quatrini R., Appia-Ayme C., Denis Y., Jedlicki E., Holmes D.S, Bonnefoy V., Extending the models for iron and sulfur oxidation in the extreme Acidophile *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *BMC Genomics* 10 (2009) 1 – 19.

- Radovanović M.B., Petrović M.B., Simonović A.T., Milić S. M., Antonijević M. M., Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37 Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 4370 – 4381.
- Rawlings D., Kusano T., Molecular Genetics of *Thiobacillus ferrooxidans*, *Microbiol. Rev.* (1994) 39 – 55.
- Rawlings D.E., Dew D., Plessis C., Biomineralization of metal-containing ores and concentrates, *Trends Biotechnol.* 21 1 (2003) 38 – 44.
- Rawlings D. E., Microbially assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry, *Pure Appl. Chem.* 76 4 (2004) 847 – 859.
- Rimstidt J.D., Vaughan D.J., Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (5) (2003) 873–880.
- Rickard D., Luther III G.W., Chemistry of Iron Sulfides, *Chem. Rev.* 107 (2007) 514 – 562.
- Riordana J.F., The Role of Metals in Enzyme Activity, *Ann. Clin. Lab. Sci.* 7 (2) (1977) 119 – 129.
- Rojas-Chapana J.A., Tributsch H., Bio-leaching of pyrite accelerated by cysteine, *Process Biochem.* 35 (2000) 815 – 824.
- Rojas-Chapana J.A., Tributsch H., Biochemistry of sulfur extraction in bio-corrosion of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Hydrometallurgy* 59 (2001) 291 – 300.
- Rubino J.T., Franz K.J., Coordination chemistry of copper proteins: How nature handles a toxic cargo for essential function, *J. Inorg. Biochem.* 107 (2012) 129–143.
- Run-lan Y., Jian-xi T., Peng Y., Jing S., Xiong- jing O., Yun-jie D., EPS-contact-leaching mechanism of chalcopyrite concentrates by *A. ferrooxidans*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 1427 – 1432.
- Safarzadeh M. S., Li J., Moats M. S., Miller J.D., The stability of selected sulfide minerals in sulfuric acid and acidic thiocyanate solutions, *Electrochim. Acta* 78 (2012) 133 – 138.
- Sahaya Raja A., Venkatesan R., Sonisheeba R., Thomas Paul raj J., Sivakumar S., Angel P., Sathiyabama J., Corrosion Inhibition by Cysteine - An Over View, *IJARCS* 1 (2014) 101 – 109.

- Saifi H., Bernard M.C., Joiret S., Rahmounia K., Takenouti H., Talhi B., Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu–30Ni alloy in aerated 0.5M H₂SO₄, *Mater. Chem. Physics* 120 (2010) 661 – 669.
- Sajadi S.A.A., Study of Interaction between Metal Ions with L-Tryptophan, L-Methionine and Related Compounds, *J. Mater. Sci. Eng.A* 1 (2011) 957-963.
- Saleem M., Brim H., Hussain S., Arshad M., Leigh M.B., Zia-ul-hassan , Perspectives on microbial cell surface display in bioremediation, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 151 – 161.
- Sand W., Gehrke T., Jozsa P., Schippeers A., (Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching, *Hydrometallurgy* 59, (2001) 159 – 175.
- Sandström A., Mattsson E., Bacterial ferrous iron oxidation of acid mine drainage as pre-treatment for subsequent metal recovery, *Int. J. Miner. Process.* 62 (2001) 309 –320.
- Sarkar B., Wigfield Y. The Structure of Copper (II) – Histidine Chelate, *J. Biol. Chem.* 242 (23) (1967) 5572 – 5577.
- Shamraiz U., Hussain R.A., Badshah A., Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures, *J.Solid State Chem.* 238 (2016) 25 – 40.
- Sharma A., Kawarabayasi Y., Satyanarayana T., Acidophilic bacteria and archaea: acid stable biocatalysts and their potential applications, *Extremophiles* 16 (2012) 1 – 19.
- Silva A.B., Agostinho S.M.L., Barcia O.E., Cordeiro G.G.O., D’Elia E., The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid, *Corros. Sci.*48 (2006) 3668 – 3674.
- Sikka B.D., Petruk W., Nehru E.C., Zhang Z., Geochemistry of secondary copper minerals from Proterozoic porphyry copper deposit, Malanjkhand, India, *Ore Geol. Rev.* 6 (1991) 257 – 290.
- Simić Z., Stanić Z. D., Antonijević M., Use of Sulphide Minerals as Electrode Sensors for Acid–Base Potentiometric Titrations in Non-Aqueous Solvents and Their Application for the Determination of Certain Biologically Active Substances, *Sensor Lett.* 8 (6) (2010) 784 – 791.

- Simić Z., Stanić Z. D., Antonijević M., Application of Pyrite and Chalcopyrite Electrodes for the Acid-Base Determinations in Nitriles, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (4) (2011) 709 – 717.
- Stević Z., Rajčić Vujasinović, Sistem za elektrohemijska ispitivanja na bazi PC i LabVIEW paketa, *Hem. ind.* 61(1) (2007) 1 – 6.
- Suzuki I., Microbial leaching of metals from sulfide minerals, *Biotechnol. Adv.* 19 (2001) 119 – 132.
- Tagirov B. R., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Shiryayev A. A., Chareev D.A., Nickolsky M. S., Abramova V. D., Kovalchuk E. V., Covellite CuS as a matrix for “invisible” gold: X-rayspectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 191 (2016) 58 – 69.
- Todd E.C., Sherman D.M., Purton J.A., Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH2 to 10) conditions: Electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy, *Geochim.Cosmochim. Ac.* 67(5) (2003) 881– 893.
- Tributsch H., Rojas-Chapana J.A., Metal sulfide semiconductor electrochemical mechanisms induced by bacterial activity, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4705 – 4716.
- Tu Z., Wan J., Guoa Ch., Fan C., Zhang T., Lu G., Reinfelder J.R., Dang Z., Electrochemical oxidation of pyrite in pH 2 electrolyte, *Electrochim. Acta* 239 (2017) 25 – 35.
- Turkmen Y., Kaya E., Acidified ferric chloride leaching of a chalcopyrite concentrate, *J. ore dressing* 11 (2009) 16 – 22.
- Umrana V.V., Bioremediation of toxic heavy metals using acidothermophilic autotrophes, *Bioresource Technol.* 97 (2006) 1237 – 1242.
- Velásquez-Yévenes L., Nicol M., Miki H., The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions, Part 1. The effect of solution potential, *Hydrometallurgy* 103 (2010) 108 – 113.
- Veloso T. C., Peixoto J.J.M., Pereira M. S., Lea V.A., Kinetics of chalcopyrite leaching in either ferric sulphate or cupric sulphate media in the presence of NaCl, *Int. J. Miner. Process.* 148 (2016) 147 – 154.

- Vrvić M., Dejstvo tionskih bakterija na sulfidne supstrate fundamentalni i primenjeni aspekti, Doktorska disertacija, Beograd 1991.
- Wang Sh., Copper Leaching from Chalcopyrite Concentrates, JOM (2005) 48 – 51.
- Wang W., Wang J., Xu H. and Li X., Electrochemical techniques used in MIC studies, Mater. Corros. 57 (10) (2006) 800 – 804.
- Wang J., Analytical electrochemistry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006) 34 – 35.
- Wang Y., Zhang X., Chen P., Liao H., Cheng S., In situ preparation of CuS cathode with unique stability and high rate performance for lithium ion batteries, Electrochim. Acta 80 (2012) 264 – 268.
- Wang Y., Zhang X., Chen P., Liao H., Cheng S., In situ preparation of CuS cathode with unique stability and high rate performance for lithium ion batteries, Electrochim. Acta 80 (2012) 264 – 268.
- Warren G.W., Wadsworth M.E., El-Raghy S.M., Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions, Metall. Trans. B 13 (1982) 571 – 579.
- Warren J.J., Lancaster K.M., Richards J.H., Gray H.B., Inner- and outer-sphere metal coordination in blue copper proteins, J. Inorg. Biochem. 115 (2012) 119 – 126.
- Watling H.R., The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – a review, Hydrometallurgy 84 (2006) 81 – 108.
- Watling H.R., Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options, Hydrometallurgy 140 (2013) 163 – 180.
- Wu Sh., Yang C., Qin W., Jiaof F., Wang J., Zhang Y., Sulfur composition on surface of chalcopyrite during its bioleaching at 50 °C, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25 (2015) 4110 – 4118.
- Xu W., Sh. Zhu, Liang Y., Li Zh., Cui Zh., Yang X., Inoue A., Nanoporous CuS with excellent photocatalytic property, Sci. Rep. 5 (2015) 1 – 11.
- Yang Y., Harmer S., Chen M., Synchrotron-based XPS and NEXAFS study of surface chemical species during electrochemical oxidation of chalcopyrite, Hydrometallurgy 156 (2015) 89 – 98.

- Yang C., Qin W., Zhao H., Wang J., Wang X., The mixed potential plays a key role in leaching of chalcopyrite: experimental and theoretical analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (5) (2018) 1733 – 1744.
- Zeng J., Geng M., Liu Y., Xia L., Liu J., Qiu G., The sulfhydryl group of Cys138 of rusticyanin from *Acidithiobacillus ferrooxidans* is crucial for copper binding, *BBA* 1774 (2007) 519 – 525.
- Zeng W., Qiu G., Chen M., Investigation of Cu–S intermediate species during electrochemical dissolution and bioleaching of chalcopyrite concentrate, *Hydrometallurgy* 134–135 (2013) 158 – 165.
- Zerfaoui M., Oudda H, Hammouti B., Kertit S., Benkaddour M., Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids, *Prog. Org. Coat.* 51 (2004) 134 – 138.
- Zhang D., Cai Q., He X., Gao L., Kim G., Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 612 – 617.
- Zhang D., He X., Cai Q., Gao L., Kim G., pH and iodide ion effect on corrosion inhibition of histidine self-assembled monolayer on copper, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2745 – 2749.
- Zhao H., Hu M., Li Y., Zhu S., Qin W., Qiu G., Wang J., Comparison of electrochemical dissolution of chalcopyrite and bornite in acid culture medium, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25 (2015) 303 – 31.
- Zhi-guo H., Jian-cun Z., Wan-jie L., Yue-hua H., Guan-zhou Q., Effect of L-cysteine on bioleaching of Ni-Cu sulphide by *A. manzaensis*, *J. Cent. South Univ. Technol.* 18 (2011) 381 – 385.
- Zhiguo H., Fengling G., Hui Z., Yuehua H., Effects of L-cysteine on Ni–Cu sulfide and marmatite bioleaching by *Acidithiobacillus caldus*, *Bioresource Technol.* 100 (2009) 1383 – 1387.

Biografija

Biljana Maluckov je rođena u Leskovcu, 09.08.1971. godine, gde je i završila osnovnu (Vukovac) i srednju školu. Diplomirala je na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu (1990 - 1996), Univerziteta u Nišu sa prosečnom ocenom 8.17 i time stekla zvanje *Diplomiranog inženjera hemijskog i biohemijskog inženjerstva*. Diplomski rad iz oblasti enzimologije je odbranila sa ocenom 10. Položila je pripravnčki ispit 1998. godine na poslovima zaštite na radu u preduzeću: DOO „Energogradnja“ Leskovac. Na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu radila je od oktobra 2008. do 2015. kao asistent. Autor je i koautor 41 naučnih radova (9 iz M20, 12 iz M50, 11 iz M30 i 9 iz M60 kategorije). Održala je jedno predavanje po pozivu na skupu nacionalnog značaja. Recezent je bila u časopisima *British Biotechnology* i *Journal of Advanced Research*.

Spisak objavljenih radova proisteklih iz doktorske disertacije

M21- Rad u međunarodnom časopisu

1. **Biljana S Maluckov**, Miodrag Mitrić, Electrochemical behavior of pyrite in sulfuric acid in presence of amino acids belonging to the amino acid sequence of rusticyanin, *Bioelectrochemistry*, 123, 2018, 112 – 118 (IF2016 – 3,346).
2. **Biljana S. Maluckov**, Bioassisted phytomining of gold, *JOM: Journal of the Minerals, metals, and Materials Society*, 67(5), 2015, 1075 – 1078 (IF2015 – 1,798).

M23- Rad u međunarodnom časopisu

1. **Biljana S. Maluckov**, Mile Dimitrijević, Renata Kovačević, Srba Mladenović, The electrochemical behavior of chalcopyrite in sulfuric acid in the presence of cysteine, *Revue Roumaine de Chimie*, 62 (11), 2017, 809 – 814 (IF2017 – 0, 370).

M51 -Rad u domaćem časopisu

1. **Biljana S. Maluckov**, The Catalytic Role of *Acidithiobacillus Ferrooxidans* for Metals Extraction from Mining - Metallurgical Resource, *Biodiversity Int J* 1 (3), 2017, 109 – 119.
2. **Biljana S. Maluckov**, Odpad iz rudarsko-pirometalurške proizvodnje bakra i postupanje sa njim, *Tehnika*, 68 (6), 2017, 819 – 824.
3. **Biljana Maluckov**, Biološka oksidacija polimetalčnih ruda kao potencijalna mogućnost za tretman rude iz ležišta Čoka Marin/ Biological oxidation of polymetallic ores as a potential possibility for the treatment of ores from the Čoka Marin, *Tehnika*, 65, 2014, 221 – 224.
4. **Biljana Maluckov**, Biokorozija bakra i njegovih legura/ Biocorrosion of copper and their alloys, *Tehnika*, 2 , 2013, 242 – 244.
5. **Biljana S. Maluckov**, Corrosion of steels induced by microorganisms, *Metallurgical & Materials Engineering*, 18, 2012, 223 – 231.

M53 -Rad u domaćem časopisu

1. **Biljana Maluckov**, Prevencija nastajanje biokorozije / Prevention of biocorrosion occurs, *Safety Engineering*, 3 (2), 2013, 102 – 104.
2. **Biljana S. Maluckov**, Biofilmovi i korozija čelika, *Hemijski pregled*, 53, 2012, 119 – 123.

M61 - Rad po pozivu na skupu nacionalnog značaja, štampan u celini

1. **Biljana S. Maluckov**, Bioasistirani postupci za dobijanje bakra i zlata, Bioassisted processes for recovery of copper and gold, VI simpozijum sa međunarodnim učešćem Rudarstvo 2015, Symposium with international participation Mining 2015, Borsko jezero, 26.-28.maj, 2015, 65 – 72.

M63 - Rad saopšten na skupu nacionalnog značaja, štampan u celini

1. **Biljana Maluckov**, Mile Dimitrijević, Renata Kovačević, Srba Mladenović, Uticaj leucina na anodno rastvaranje halkopirita u sumpornoj kiselini, 53. Savetovanje srpskog hemijskog društva i 2. Konferencija mladih hemičara Srbije, 53.Meeting of the Serbian Chemical Society and Second Conference of the Young Chemists of Serbia, Faculty of Science, Kragujevac, June 10 – 11 , 2016, 26 – 29.
2. **B. Maluckov**, Biološko luženje gomile/Heap bioleaching, 51. Savetovanje srpskog hemijskog društva i 2. Konferencija mladih hemičara Srbije, 51.Meeting of the Serbian Chemical Society and Second Conference of the Young Chemists of Serbia, Rectorate of the University of Niš, Niš, June 5 – 7, 2014, 70 – 73.
3. **Biljana Maluckov**, Kisele rudničke drenažne vode/Acide mine drainage, Zbornik radova sa 2. Savetovanja sa međunarodnim učešćem Zaštita životne sredine i održivi razvo-„Energetika i rudarstvo 2014“ (2nd Symposium with International Participation Environmental protection and sustainable development „ Energy and mining 2014“),Tara, 11 – 13.marta 2014, 320 – 324.
4. **Biljana Maluckov**, Tretman flotacione jalovine dobijene u procesu koncentrisanja rude bakra /Treatment of flotation tailings obtained in the concentration of copper, Zbornik radova sa 2. simpozijuma „Odsumporavanje dimnih gasova „[i] 41. savetovanje „Zaštita vazduha 2013“ [i] 5. savetovanje „Deponije pepela ,šljake i jalovine u termoelektranama i rudnicima“ sa međunarodnim učešćem (2nd Symposium „On Flue Gas Desulphurization“ [and] 41th conference „Air Protection 2013“ [and]5th Symposium „ On Ash, Slag and Waste Landfills in Power Plants and Mines“ with International Participation, Subotica 16. – 18.septembar 2013, 215 –221.
5. **Biljana Maluckov**, Uvođenje komercijalnog postrojenja za bioluženje rude bakra- šansa da Bor "pročisti pluća"/ The introduction of commercial plant for bioleaching of copper ores – Bor chance to "purify lungs", Zbornik radova sa III Simpozijuma sa međunarodnim učešćem Rudarstvo 2012, (III International Simpozijum Mining 2012.), Zlatibor, 07-10. maj 2012, 473 – 479.

Образац 5.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Биљана Малуцков
Број индекса 08/17

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом
Понашање сулфидних минерала у присуству амина-киселина у раствору сумпорне киселине

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Бору, _____

Образац 6.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Биљана Малуцков _____
Број индекса _____ 08/17 _____
Студијски програм _____ Технолошко инжењерство _____
Наслов рада _____ Понашање сулфидних минерала у присуству аминокиселина у раствору сумпорне киселине _____
Ментор _____ проф. др Милан Антонијевић _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Бору, _____

Образац 7.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Понашање сулфидних минерала у присуству аминокиселина у раствору сумпорне киселине

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Бору, _____

1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.