UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Estudo eletroquímico das interações
entre sulfetos de ferro**

Cecilia M. Villas Bôas de Almeida

TESE DE DOUTORADO

Tibor Rabóczkay
ORIENTADOR

SÃO PAULO
1999

“Estudo Eletroquímico das Interações entre Sulfetos de Ferro”.

CECÍLIA MARIA VILLAS BÔAS DE ALMEIDA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. TIBOR RABOCZKAY
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dra. MARCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI
IQ - USP

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ - USP

Prof. Dr. ROMEU CARDOZO ROCHA FILHO
UFSCar

Prof. Dr. CARLOS FERNANDO ZINOLA
FC – UR - Uruguai

SÃO PAULO
23 DE NOVEMBRO DE 1999.

Dedico esta tese

A Juliano e Grima
A meus pais, Francisco e Cleuza
A Paulo e Fábio

desejo agradecer

ao Prof. Dr. Tibor Rabóczkay, pela oportunidade e orientação

ao amigo, Prof. Dr. Biagio F. Giannetti, pela orientação e acompanhamento constantes, pelas discussões sempre proveitosas e, principalmente, pela valiosa experiência transmitida

ao Prof. Dr. Roberto Tokoro, pelo apoio, pela colaboração neste trabalho e pela amizade

à Mercedes Benz do Brasil e, especialmente, aos engenheiros Mauro Paraíso e Eizi Tozaki, pela realização das caracterizações dos eletrodos via microscopia eletrônica de varredura

ao Prof. Dr. Daniel Atêncio, ao físico Flávio M. de Souza Carvalho – do Instituto de Geociências da USP – e ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Engenharia de Minas da USP que obtiveram os difratogramas de raios-X dos minerais

à Prof. Dra. Giuliana Ratti, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Engenharia de Minas da USP, pela realização da caracterização dos minerais por fluorescência de raios-X

ao Prof. Dr. João Moreschi, do Instituto de Geociências da USP, pelo auxílio na interpretação da análise dos minerais por microscopia ótica

ao Prof. Dr. Jivaldo de Matos pela realização das caracterizações da pirita por Análise Térmica

aos amigos e colegas de laboratório Alexandre, Celso, Cláudia, Efigênia, Gabriela, Herbert, Nivaldo, Paulinho, Peter, Rafaela, Sílvia, Socorro e Wagner pelo espírito de colaboração e pelo convívio amigo

ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelos equipamentos concedidos

e, finalmente, a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho

Sumário

Sumário

Introdução	1
1.Revisão bibliográfica	3
I. pirita	4
II. pirrotita	9
III. arsenopirita	11
IV. combinações de minerais	15
V. interações com íons prata	17
2. Parte experimental	19
2.1. voltametria cíclica	19
2.2. medidas de capacitância	19
2.3. medidas fotoeletroquímicas	23
2.4. reagentes e soluções	24
2.5. origem das amostras	25
2.6. outros equipamentos	25
2.7. eletrodos	25
2.7.1. construção dos eletrodos de trabalho	26
2.7.2. seleção dos eletrodos de trabalho	29
2.8. caracterização física e química das amostras	37

3. Resultados e Discussão	41
<hr/>	
3.1. análise do voltamograma típico de cada mineral	41
3.1.1. pirita	41
3.1.2. pirrotita	47
3.1.3. arsenopirita	50
3.1.4. pirita/pirrotita	55
3.1.5. pirita/arsenopirita	56
3.2. determinação das quantidades relativas dos produtos de oxidação	58
3.2.1. pirita	58
3.2.2. pirrotita e arsenopirita	62
3.2.3. pirita/pirrotita	66
3.2.4. pirita/arsenopirita	71
3.3. verificação dos fatores que afetam a razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$	79
3.3.1. interações galvânicas	79
3.3.2. estruturas cristalinas dos minerais	84
3.3.3. medições de pH	86
3.4. medidas de capacitância	88
3.5. medidas fotoeletroquímicas	94
3.5.1. pirita	95
3.5.2. pirrotita	99
3.5.3. arsenopirita	102
3.5.4. pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita	105
3.6. determinação da energia de banda proibida dos minerais	110
3.6.1. pirita	111
3.6.2. pirrotita	112
3.6.3. arsenopirita	113
3.6.4. pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita	115
3.6.5. cálculo de L_p e L_{sc}	116
3.7. diagramas de energia	124

3.8. a formação de enxofre e sulfato durante a dissolução	130
3.9. interações com íons prata	134
3.9.1. pirita	134
3.9.2. pirrotita	142
3.9.3. arsenopirita	147
3.9.4. pirita/pirrotita	154
3.9.5. pirita/arsenopirita	157
3.10. a influência das propriedades semicondutoras na deposição de prata	163
3.10.1. pirita	164
3.10.2. pirrotita	167
3.10.3. arsenopirita	168
3.10.4. pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita	170
Conclusões	175
Sugestões para trabalhos posteriores	181
Resumo	182
Abstract	184
Referências bibliográficas	186
Curriculum vitae	191

Introdução

Introdução

O estudo do comportamento eletroquímico dos minerais sulfetados é um campo que tem sido alvo de grande atenção nos últimos anos. O interesse por estes compostos abrange vários aspectos como: a preocupação com os danos ambientais, que podem ser causados pela acidificação de efluentes e a dissolução de metais pesados [1]; a procura de novos materiais para coleta de energia solar [2], devido ao caráter semicondutor destes compostos; a extração de metais de interesse econômico [3,4] e a formação de depósitos hidrotermais [5,6].

As reações interfaciais que condicionam os processos hidrometalúrgicos e de flotação são de natureza eletroquímica. Por este motivo, a maior parte dos estudos encontrados na literatura é dedicada a elucidar os mecanismos de dissolução e a caracterizar os produtos de oxidação, formados sob várias condições experimentais [7-11]. Além disto, resultados recentes mostram que as propriedades semicondutoras dos sulfetos os habilitam a tomar parte em reações de transferência de carga, individualmente [12,13] ou em diferentes combinações [14].

Por outro lado, muitos metais como cobre, níquel, chumbo, zinco, ouro e prata são explorados, economicamente, a partir de sulfetos encontrados em depósitos hidrotermais [15-21]. Os chamados fluidos hidrotermais são a fonte primária dos vários componentes encontrados neste sistema, cuja composição inclui diversos metais e seus ligantes [22-31], que se concentram no fluido a partir de diversas fontes [5]. Os mecanismos de formação hidrotermal não estão totalmente esclarecidos, sobretudo quando se trata da deposição de metais na superfície dos compostos sulfetados [32-36].

Portanto, o estudo da gênese dos compostos sulfetados e das reações que neles ocorrem pode fornecer auxílio no campo da prospecção de minerais [39,40] e da metalurgia extrativa [41-43]. Entretanto, sabe-se que, na natureza, estes sulfetos não são encontrados isolados, mas sempre em associações. Tais combinações assumem papel importante nos sistemas de lixiviação, já que influenciam as velocidades de corrosão dos minerais [44-50].

Há poucos trabalhos que tratam da influência das misturas dos minerais na formação dos depósitos [51-54]. A combinação entre os compostos sulfetados modifica o potencial de circuito aberto dos mesmos [1,55] e também seu comportamento eletroquímico [56-58]. Portanto, o estudo destas interações e de suas conseqüências é de considerável interesse para o entendimento e a otimização de vários processos.

Objetivos

Entender a formação de depósitos hidrotermais e a deposição de metais nestes sistemas, assim como a dissolução de compostos naturais, requer a compreensão de processos complexos. Estes processos incluem a dissolução de cada superfície, as interações entre duas ou mais superfícies, a influência das propriedades semicondutoras de cada mineral e como estas propriedades são influenciadas pelo contato entre eles.

Esta investigação pretende abranger tanto a dissolução dos minerais como o estudo da deposição de metais sobre eles levando em consideração as propriedades semicondutoras de cada um. Para isto serão investigados dois aspectos:

- (i) as variações no comportamento eletroquímico de minerais combinados dois a dois em relação ao seu comportamento isolado, com a finalidade de simular situações encontradas na natureza em que os minerais se encontram em contato;
- (ii) a deposição de íons prata na superfície dos eletrodos.

A escolha do íon prata permite investigar dois aspectos importantes. Por um lado, na natureza, a prata é comumente encontrada em associação com sulfetos, portanto é interessante investigar como se dá o processo de deposição e quais são os produtos principais que resultam da interação prata/sulfeto. Por outro lado, a adição de pequenas quantidades de íons prata mostrou aumentar a velocidade de dissolução de vários sulfetos, entre eles a pirita.

Revisão Bibliográfica

```
graph TD; A[Revisão Bibliográfica] --- B[Pirita<br/>Pirrotita<br/>Arsenopirita<br/>Combinações de minerais<br/>Interações com íons prata];
```

Pirita

Pirrotita

Arsenopirita

Combinações de minerais

Interações com íons prata

Revisão Bibliográfica

Qualquer sistema complexo de sulfetos em contato com um meio aquoso será composto de inúmeras células eletroquímicas atuando simultaneamente. Desta forma, tanto o comportamento eletroquímico dos componentes individuais como as combinações entre os vários componentes tornam-se extremamente importantes. Por este motivo, para que qualquer estudo sobre combinações entre minerais seja realizado, é essencial ter um conhecimento básico da dissolução de cada um dos minerais que compõem uma rocha.

A revisão que se segue procura abordar, inicialmente, os estudos realizados com cada mineral e foi dividida nos seguintes itens:

- I. Pirita
- II. Pirrotita
- III. Arsenopirita
- IV. Combinações de minerais
- V. Interações com íons prata

I. Pirita

A pirita, e em particular sua dissolução, tem sido exaustivamente estudada devido à sua participação em vários processos de importância econômica, por exemplo em flotação, lixiviação e como material utilizado em células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas. Excelentes revisões foram publicadas [1,12,59,60] e desta forma apenas alguns artigos, considerados representativos, são abordados.

A dissolução anódica do mineral foi investigada com o uso de várias técnicas experimentais [11,61,62] e a superfície foi examinada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) [9,10] e espectroscopia Raman [8]. Em meio ácido se admite que as reações de oxidação envolvem a formação de enxofre elementar ou um sulfeto deficiente em metal a potenciais próximos do potencial de circuito aberto. Em potenciais mais positivos ocorre a formação de sulfato [7,60-63]. Entretanto, algumas questões ainda necessitam de esclarecimento.

Um aspecto controverso se refere ao processo de oxidação dos componentes do mineral. Goldhaber [64] propôs que, inicialmente, os átomos de enxofre se desprendem da superfície do mineral e se oxidam formando sulfato. Os íons OH^- do meio se dirigem então para a superfície, reagindo com os átomos de ferro formando uma camada de hidróxido de ferro. Um modelo teórico proposto por Luther [65] descreve as possíveis etapas da oxidação da pirita. Neste caso, um dos átomos de enxofre no FeS_2 apresentaria comportamento de uma base de Lewis e este aspecto possibilitaria a protonação inicial. A adsorção do próton ocorreria quando uma espécie oxidante que tivesse um orbital vago se ligasse à superfície, via enxofre. A transferência de carga ocorreria do orbital molecular mais alto ocupado do S_2^{2-} para o orbital molecular mais baixo desocupado da espécie oxidante. Após a transferência do elétron seriam formados os íons em solução, a partir da espécie oxidante reduzida e dos átomos de enxofre e ferro da pirita.

Sato [66] e Peters [11,62] propõem que a oxidação da pirita ocorre inicialmente nos sítios de ferro. O ferro se difunde na solução ou precipita

na superfície, na forma de hidróxido. Buckley e colaboradores [10, 67-69], utilizando técnicas eletroquímicas e espectroscópicas, mostraram que a oxidação inicial de sulfetos metálicos ocorre mediante a remoção progressiva dos átomos metálicos deixando uma camada de enxofre na superfície.

Hamilton e Woods [7] mostraram que a formação de enxofre elementar se restringe a uma monocamada e que a formação de sulfato é a reação dominante. A dissolução do metal ocorreria sem alterar de forma significativa a rede cristalina do mineral. Estas conclusões são parcialmente compartilhadas por outros pesquisadores [13,70-72] que relatam que a oxidação inicial do mineral ocorre paralelamente com a oxidação dos íons OH^- .

Segundo Mishra e Osseo-Asare [13], com base em voltamogramas obtidos, a primeira etapa da oxidação da pirita seria a reação entre o FeS_2 e a água, devido à forte interação entre o orbital 3d do ferro e os íons OH^- da fase aquosa.

Ahlberg e colaboradores [70] propuseram que a oxidação inicial da pirita produz uma superfície hidrofóbica rica em enxofre paralelamente a uma camada hidrofílica de hidróxido de ferro. Com o aumento do filme de hidróxido de ferro, a resistência à transferência de carga aumentaria durante o processo de oxidação. Nesta etapa a dissolução anódica seria controlada pela difusão dos reagentes através do filme rico em ferro e enxofre. Estas conclusões estão de acordo com os resultados de Pang e colaboradores [73] que, utilizando medidas de impedância, relataram mudanças na interfase pirita/solução. Para estes autores, inicialmente ocorreria um processo de transferência de carga e a formação de um filme de óxido. Na presença do filme, a dissolução passaria a ser controlada por difusão das espécies reagentes através do filme. Com o prosseguimento das reações, uma camada rica em enxofre seria formada, devido à dissolução do ferro.

Pode-se verificar que, apesar de alguns pontos em comum, há controvérsias entre as várias propostas apresentadas e não há, até o momento, uma visão geral do mecanismo envolvido no primeiro estágio da oxidação.

Quanto ao intermediário formado durante a oxidação, alguns aspectos têm sido questionados. A presença e o tipo de crescimento de um filme de enxofre elementar (ou polissulfeto) é ainda objeto de intenso debate. Os primeiros trabalhos publicados [66,71] consideram a formação de intermediários que se decompõem rapidamente gerando espécies com número de oxidação maior que o enxofre elementar. Para Sato [66] moléculas diatômicas S_2 seriam formadas juntamente com o ferro na dissolução. O S_2 , extremamente instável, se oxidaria produzindo espécies de enxofre com altos números de oxidação.

Posteriormente, alguns autores [7,11,61] mostraram que o enxofre elementar era o principal produto da oxidação anódica em meio ácido e que a formação de sulfato ocorre devido à oxidação do enxofre elementar.

Peters [11] atribuiu o comportamento passivo da pirita durante a lixiviação em meio ácido à formação de enxofre elementar na superfície da pirita. Hamilton e Woods [7] estudaram o comportamento eletroquímico da pirita em função do pH em soluções aquosas. Das quantidades de enxofre e sulfato formadas em função do potencial concluíram, assim como Bailey e Peters [62], que a oxidação do mineral ocorre por vários caminhos paralelos. Biegler e Swift [61] sugeriram que o sulfato se forma em todo o intervalo de potenciais à temperatura ambiente e concluíram que o S^0 não é um intermediário na formação de sulfato. Segundo estes autores, as etapas das reações de formação de sulfato e enxofre possuem energias de ativação muito semelhantes ou têm a mesma etapa determinante de velocidade.

Considerando, ainda, o intermediário formado, deve-se destacar o trabalho de Meyer [60] por ter sido o primeiro a propor espécies oxissulfuradas presentes na superfície do eletrodo. O sulfato e o enxofre seriam provenientes de um mesmo intermediário, o $S_2(OH)_2$, que geraria tiosulfato.

Na década de 80, Mishra e Osseo Asare [13] propuseram um mecanismo mais abrangente que é consistente com as observações feitas nos estudos anteriores [7,60-62,64]. O mecanismo considera que em uma primeira etapa ocorreria a reação entre o FeS_2 e a água, devido à forte interação entre o orbital 3d do ferro e os íons OH^- da fase aquosa (reação (1.3)). Os grupos OH^- eletroadsovidos seriam acomodados na superfície da pirita, transferindo-se para os sítios S_2^{2-} (reação (1.4)). Completada a hidroxilação da superfície, o S_2^{2-} seria oxidado formando o intermediário $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (reações (1.5) e (1.6)).

O tiossulfato formado poderia oxidar-se anódicamente, ou na presença de agentes oxidantes como Fe^{3+} , gerando o íon SO_4^{2-} (reação (1.7)). A decomposição do tiossulfato, formando quimicamente o enxofre elementar e o íon bissulfeto, também poderia ocorrer (reação (1.8) e, dependendo do pH e do potencial, o HSO_3^- poderia se oxidar a sulfato.

O mecanismo não considera que o sulfato possa ser formado a partir do enxofre elementar como propuseram Mycroft e colaboradores [8]. Estes autores detectaram, utilizando espectroscopia Raman, além do enxofre, espécies de polissulfetos geradas anódicamente e sugeriram que

a oxidação da pirita ocorre por dois mecanismos. Por um lado, ocorreria a oxidação da pirita, gerando tiosulfato. A decomposição do tiosulfato resultaria tanto na formação tanto de enxofre como de sulfato. Estas etapas devem predominar em meio ácido. Já em meio alcalino, a estabilidade das espécies de polissulfeto é maior, e a oxidação do mineral geraria, polissulfetos e ferro. Os produtos da decomposição dos polissulfetos seriam S e SO_4^{2-} . Nos dois casos, em potenciais mais positivos que 0,8 V, o enxofre elementar seria oxidado gerando SO_4^{2-} .

Pode-se constatar que em linhas gerais os autores [8,13,60] concordam que uma espécie oxissulfurada é formada sobre o eletrodo e que o enxofre é formado pela decomposição química, em meio ácido, desta espécie.

Recentemente, a dissolução da pirita tem sido investigada à luz de suas propriedades estruturais [13,75,76]. Alguns autores [7,61,78], a partir de medidas de potencial de repouso e curvas de polarização, relataram que as propriedades semicondutoras não influenciam a velocidade de dissolução. Entretanto, a literatura recente mostra que o comportamento eletroquímico dos sulfetos de ferro pode ser interpretado com base nas propriedades semicondutoras destes minerais [79,80].

Materiais semicondutores se caracterizam por uma concentração limitada de portadores de carga. Como resultado, as reações eletroquímicas da pirita seriam influenciadas tanto pelos processos em fase aquosa como pelos processos em fase sólida. A etapa determinante do processo de oxidação poderia ser o transporte de portadores de carga através da região de carga espacial [81].

A pirita é um semicondutor com alta mobilidade, diamagnético e é encontrado nos tipos p e n. O modelo iônico pode ser representado por $\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$. O fato de que a distância intermolecular é menor que a soma dos raios iônicos indica que um compartilhamento de elétrons pode ocorrer [82]. A carga efetiva no ferro será menor e a oxidação inicial da pirita pode envolver um aumento formal de carga sem que haja quebra de ligação. Desta forma se explica a alta estabilidade do mineral.

Com base em ensaios fotoeletroquímicos, Mishra e Osseo-Asare [13,83] e Tributsch et al. [79,84,85] mostraram que a dissolução da pirita aumenta sob iluminação. Este fato indica que tanto elétrons quanto buracos podem participar das reações de oxidação [12,86].

II. Pirrotita

Quando se considera a quantidade de estudos realizados com a pirita, pode-se dizer que poucas são as investigações que tratam exclusivamente da pirrotita [7,42,68,87-93]. O mineral é um sulfeto de ferro encontrado em grande quantidade associado a minérios de importância comercial. Sua composição é geralmente representada por Fe_{1-x}S ($0 < x < 0,125$); a não estequiometria é atribuída a vacâncias de cátions na estrutura cristalina do mineral [87]. A pirrotita é um material condutor que exhibe, à temperatura ambiente, comportamento quase metálico [87].

Hamilton e Woods [7] investigaram a oxidação da pirrotita em soluções de pH 4,6, 9,2 e 13, utilizando voltametria cíclica, e concluíram que o enxofre elementar era o principal produto de oxidação do mineral, em todos os meios (reação (1.9)). As quantidades de sulfato encontradas mostraram-se dependentes do pH. A formação de enxofre ocorreria via uma série de sulfetos deficientes em ferro (possivelmente polissulfetos) até a formação de enxofre elementar. O sulfato é formado somente em meio ácido e altos potenciais.

Podobaev e Kozlov, empregando medidas de potencial de repouso e de potencial de corrosão [88], relataram que, dependendo das condições experimentais, ocorreria a conversão pirrotita/pirita. Estes resultados

confirmam as observações de Taylor e colaboradores [89], que utilizando difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura identificaram a transição, na presença de H_2S . Também utilizando medidas de potencial de repouso e curvas de polarização, Radyushkina e colaboradores [42] relataram que em meio ácido a oxidação da pirrotita resulta numa superfície coberta por uma camada rica em enxofre, enquanto que em meio alcalino a camada é composta por hidróxido de ferro e enxofre elementar.

Empregando microscopia fotoeletrônica de raios X, Buckley e Woods [69] relataram que a oxidação da pirrotita, com peróxido de hidrogênio, resulta na formação de enxofre elementar, sulfato e algum sulfeto deficiente em ferro. Para estes autores, a oxidação da pirrotita, exposta ao ar, resulta na imediata formação de uma camada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que cobre uma superfície deficiente em ferro. O conteúdo de metal na superfície diminui com o aumento do tempo de exposição. Os autores [69] relatam que a formação de sulfato ocorre apenas após 10 dias de exposição, discordando dos resultados de Steger [90] que relata que o sulfato permanece na interfase entre a pirrotita que não reagiu e uma camada de hidróxido de ferro/enxofre elementar. Em um segundo estudo Buckley e Woods [68] observaram superfícies de pirrotita após imersão em solução de ácido acético 0,2 M. Espécies solúveis de $\text{Fe}(\text{II})$ seriam formadas sob estas condições e a superfície seria reestruturada, formando polissulfetos de ferro e enxofre elementar. O sulfato não se formaria sob estas condições.

O interesse pelo estudo da pirrotita se renovou na década de 90, com o uso da espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Jones e colaboradores [91] realizaram um estudo sistemático do mineral. Os resultados obtidos confirmaram as conclusões de Buckley e Woods [69] e mostraram evidências de que, após oxidação em meio ácido, ocorreria uma reestruturação da superfície, com a formação de cadeias lineares de polissulfetos, de estrutura semicondutora. Já Pratt e colaboradores [92] sugerem que a superfície oxidada do mineral seria composta de camadas. A mais externa seria formada por óxidos/hidróxidos de ferro. Separando esta camada da rede cristalina do mineral haveria uma zona rica em

enxofre. Dentro desta zona, o enxofre estaria presente na forma de polissulfetos e não há evidência da presença de espécies de oxigênio.

A interação da pirrotita com a água foi investigada por Knipe e colaboradores [93] que propuseram um mecanismo tipo ácido base de Lewis. O enxofre atuaria como uma base de Lewis doando um par de elétrons para os sítios vazios de ferro. Para estes autores a pirrotita não é oxidada na presença de água.

As reações envolvidas na dissolução da pirrotita são indubitavelmente eletroquímicas. Os estudos realizados com a pirrotita concordam que a formação de enxofre é preferencial à de sulfato, entretanto, ainda que o processo básico da dissolução do mineral tenha sido estabelecido, pouca atenção foi dada ao mecanismo pelo qual a oxidação ocorre. Além disto, está claro que a exata natureza dos intermediários, que produzem a transição ativo-passivo do mineral, não foi caracterizada sem ambigüidades.

III. Arsenopirita

A arsenopirita é um sulfeto de ferro e arsênio freqüentemente encontrado em minérios associados à pirita e à pirrotita [94]. Na natureza, entre os sulfetos que contém arsênio, este mineral é o mais estudado pois é o mais abundante e o de mais difícil dissolução. Além disto, a arsenopirita presente em minérios sem interesse econômico [3,4] é considerada como um contaminante inoportuno, já que sua dissolução pode causar problemas ambientais, devido à formação de compostos solúveis de arsênio. A estrutura eletrônica da arsenopirita não é conhecida e apesar das diferentes configurações propostas, por exemplo $\text{Fe}^{2+}(\text{AsS})^{2-}$ [87] e $\text{Fe}^{3+}(\text{AsS})^{3-}$ [82], vários autores concordam que, em meio aquoso, a superfície se converte em uma fase deficiente em metal de composição $\text{Fe}_{(1-x)}\text{AsS}$.

A arsenopirita, assim como outros sulfetos condutores e semicondutores, se oxida por um mecanismo eletroquímico [95-101]. Os primeiros trabalhos que tratam do mineral foram realizados com o emprego de técnicas eletroquímicas. Beattie e Poling [95] estudaram o comportamento eletroquímico da arsenopirita em função do pH, utilizando voltametria cíclica. Os autores [95] relatam que, para valores de pH maiores que 7,0, a oxidação do FeAsS é prejudicada pela deposição de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na superfície do eletrodo. Com a diminuição do pH, ocorreria a formação de uma camada de enxofre elementar que, também, desfavoreceria a oxidação. Os filmes formados, em meio alcalino e ácido, seriam responsáveis pela baixa velocidade de dissolução do mineral.

Kostina e Chernyak [97] relataram que a oxidação do mineral inicia-se em potenciais mais negativos em meio ácido e aumenta com o aumento da temperatura. O aumento na concentração de H^+ , favoreceria a formação de uma camada de S^0 , dificultando, por sua vez, a decomposição da arsenopirita. Sisenov e colaboradores [98] também explicaram a dificuldade na dissolução do mineral devido à formação de um filme de enxofre elementar na superfície.

Mais recentemente, Wang et al. [96], propuseram que a oxidação inicial do mineral forma hidróxido de ferro e realgar (As_2S_2), quando a dissolução ocorre em meio alcalino.

Fernandez et al. [99,100] examinaram os efeitos do pH, da composição do eletrólito, da temperatura e da estequiometria das amostras na decomposição eletroquímica da arsenopirita. Empregando voltametria cíclica e espectroscopia de emissão atômica (AES). Com a análise dos produtos em solução estes autores identificaram espécies de Fe(II), Fe(III), As(III), As(V), S e polissulfetos. Os autores concluíram que a oxidação de um mol de arsenopirita resulta na produção de 9 mols de elétrons [99] e que não há influência da estequiometria do mineral na velocidade de oxidação [100]. O esquema de reação proposto indica que o tiosulfato pode ser um intermediário da dissolução do mineral [100]:

Lin e Zheng [101] sugerem que a oxidação da arsenopirita envolve um mecanismo de duas etapas: a oxidação do sulfeto a enxofre, seguida da oxidação do enxofre a sulfato que ocorreria paralelamente à formação de arsenatos. O número de elétrons foi determinado por coulometria a potencial constante como 14.

Os trabalhos mais recentes que utilizam técnicas eletroquímicas investigam o comportamento do mineral em meio ácido [102] com a finalidade de verificar os efeitos do *Thiobacillus ferrooxidans* [103-104] nos processos de lixiviação. Cabe destacar o mecanismo proposto por Gonzalez et al. [102,103] que também sugerem duas etapas para a dissolução do mineral. Inicialmente ocorreria a formação da espécie interfacial composta por Fe(II) e realgar e, numa segunda etapa, uma oxidação catalítica dos produtos formados na superfície produziria Fe(III) e arsenato. A presença de enxofre elementar não foi detectada nos ensaios voltamétricos.

A arsenopirita tem, também, sido investigada por técnicas espectroscópicas [105-107]. Richardson e Vaughan [106] conduziram uma investigação empregando espectroscopia fotoeletrônica (XPS) de raios X e espectroscopia de emissão atômica (AES). Os autores utilizaram vários oxidantes inorgânicos para alterar a superfície do mineral e concluíram que a arsenopirita é estável quando exposta ao ar e à água, à temperatura ambiente. Em meio ácido a superfície se oxida rapidamente com a formação de compostos de arsênio que permanecem na superfície. Para estes autores, estes compostos se formam em uma camada abaixo da superfície oxidada.

Buckley e Walker [105], em um estudo mais detalhado, investigaram a composição da superfície do FeAsS exposta a meios oxidantes. Os autores relatam que, quando exposto ao ar, o mineral se oxida formando inicialmente óxidos de ferro e arsênio e observam que o As(III) se oxida mais rapidamente que o ferro. O enxofre não participa da reação inicial. Após exposição a meio ácido, os óxidos de ferro e arsênio são removidos dando lugar a uma superfície rica em enxofre. O enxofre, neste caso, não está presente em sua forma elementar. Sua presença é devida à formação de uma superfície deficiente em ferro.

Nesbitt e colaboradores [107] estenderam os estudos anteriores [105,106]. O XPS de uma superfície não oxidada mostra que o enxofre está presente na forma de S_2^{2-} , S^{2-} e S_n^{2-} (polissulfetos). O As^{-1} predomina, mas o arsênio elementar também é observado. A maior parte do ferro está presente na forma de Fe^{2+} ligado a grupos As-S. Estes autores observaram que os constituintes do mineral se oxidam com diferentes velocidades na seguinte ordem:

Os dados obtidos com a observação da arsenopirita, exposta ao ar e à água destilada, mostraram que As(III) e As(V) constituem 40% do total de arsênio presente e espécies de Fe(III) predominam. Para estes

autores o arsênio do mineral se difunde para a superfície oxidada causando a formação de grande quantidade de arsenitos e arsenatos.

No estudo da arsenopirita foram utilizadas diversas técnicas e ficou estabelecido que as reações envolvidas na dissolução do mineral são eletroquímicas. Entretanto, apesar das diversas propostas, não foi possível estabelecer o mecanismo pelo qual sua oxidação ocorre. O intermediário formado também é alvo de controvérsias e sua natureza não foi caracterizada sem incertezas.

IV. Combinações de minerais

Poucos são os trabalhos que tratam do comportamento eletroquímico de combinações de minerais. Os trabalhos encontrados na literatura, na maioria dos casos, se restringem a medidas de potencial de repouso e no estabelecimento de séries galvânicas que comparam as velocidades de corrosão de diferentes pares de minerais. Rao e Natarajan [108], utilizando medidas de potencial de repouso em função do pH e observações no microscópio eletrônico de varredura, relatam que a oxidação de um par galvânico depende da magnitude da diferença de potencial no circuito. Os autores estabeleceram uma série galvânica que permitiria prever qual o sulfeto que se oxida mais intensamente em uma mistura:

pirita < molibdenita < calcopirita < esfalerita < pirrotita < galena

Outros estudos dos efeitos galvânicos na velocidade de dissolução dos minerais foram realizados por Dutrizac e colaboradores [109,110], Linge [111] e Peters [112]. A influência das interações galvânicas na flotabilidade foi demonstrada por Majima [30]. As abordagens utilizadas, nestes trabalhos, são baseadas em parâmetros termodinâmicos e ignoram

fatores cinéticos. Além disto, apesar da natureza eletroquímica das interações, métodos eletroquímicos de investigação foram empregados por poucos autores [113].

Nowak e colaboradores [113] propuseram um modelo matemáticos utilizando a equação de Butler-Volmer para quantificar a magnitude das interações galvânicas entre minerais. Entretanto, o modelo de Nowak et al. [113] somente considera os processos controlados pelas reações que ocorrem na superfície dos minerais. Levando em conta o aumento de velocidade de corrosão do ânodo, os autores ordenaram os pares estudados como segue:

Hepel e colaboradores [114] investigaram os mecanismos seletivos de lixiviação de sistemas compostos por vários sulfetos. Os autores observaram que a formação de uma célula galvânica entre minerais condutores causa a passivação de alguns sulfetos durante o lixiviamento e que a perda de carga causada pelo contato mineral-mineral pode afetar a magnitude da interação galvânica.

Recentemente, Holmes e Crundwell [115] apresentaram uma descrição quantitativa, também baseada na equação de Butler-Volmer, das interações galvânicas entre minerais sulfetados. Com a utilização de pares cobre-pirita e galena-pirita, os autores demonstraram haver boa correspondência entre os dados obtidos experimentalmente e as previsões do modelo. Estes autores mostraram, também, que a iluminação das superfícies em contato resulta em um aumento das correntes galvânicas e concluíram que as propriedades semicondutoras dos sulfetos influenciam as interações galvânicas.

V. Interações com íons prata

Há um crescente interesse na oxidação de sulfetos metálicos a fim de otimizar a recuperação de metais preciosos disseminados nestes materiais. Neste caso, para evitar problemas ambientais, se espera que a oxidação ocorra em condições que permitam a obtenção de maior quantidade de enxofre elementar. Entretanto, o aumento da quantidade de enxofre resulta numa diminuição da velocidade de dissolução [33,116-118]. A adição de pequenas quantidades de íons de prata mostrou aumentar a velocidade do processo para calcopirita [119], esfalerita [120] e pirita [40,121-123]. A aceleração da oxidação foi atribuída à formação de uma camada porosa e pouco protetiva de Ag_2S [33].

Os primeiros trabalhos que tratam da interação pirita/prata [40,121] sugerem que, em uma primeira etapa, ocorreria a deposição de prata elementar na superfície. Empregando técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, os autores não observaram a intensificação da dissolução do mineral na presença de íons prata. Já Buckley e colaboradores [33] identificaram picos de corrente relativos à presença de Ag_2S e Ag^0 nos voltamogramas da pirita. Segundo estes autores, a presença de sulfeto de prata resulta da formação de uma superfície deficiente em ferro, ou seja, ocorreria inicialmente a deposição de prata elementar e o Ag_2S seria proveniente da reação com o enxofre da superfície.

Utilizando eletrodos de disco rotativo, Maddox et al. [122] confirmaram as propostas de Buckley et al.. Para estes autores, em potenciais próximos do potencial de circuito aberto, a prata elementar se deposita por um mecanismo de nucleação e crescimento. A prata promoveria a remoção do ferro da superfície e a formação de sulfetos de prata envolveria os produtos da dissolução do mineral, após a formação de um intermediário, $\text{Fe}_{1-x-y}\text{Ag}_{2y}\text{S}_2$.

Para Scaini e colaboradores [123], quando íons prata são colocados em contato com minerais sulfetados a primeira etapa é a formação de um filme de Ag_2S , seguida da deposição do metal após longos tempos de

exposição. A quantidade de íons prata presente influencia de forma determinante a corrosão do mineral e seu excesso faria com que a prata elementar se formasse sobre o depósito de sulfeto de prata.

Perdicakis e colaboradores [124] desenvolveram uma nova técnica para caracterizar pastas de pirita (razão sólido/líquido = 0,5%) previamente condicionadas com Ag^+ e Hg^{2+} , que consiste em utilizar partículas únicas como eletrodo de trabalho. Para isto os grãos são colocados em um separador microporoso onde é feito o contato elétrico. Para estes autores [124], o mineral, após 14 dias em contato com a prata forma Ag^0 e Ag_2S , além de AgCl já que o eletrólito utilizado era NaCl 0,1 M. O mecanismo proposto sugere que em uma primeira etapa ocorre a formação de sulfeto de prata e que a prata metálica resulta da reação entre os íons Ag^+ e o Ag_2S formado na primeira etapa.

Os autores [33,122-124] concordam que Ag_2S e Ag^0 são produtos que resultam da interação pirita/prata, porém, devido às diferenças nas condições experimentais empregadas (concentração de íons prata, tempos de imersão, etc) não foi possível, até o momento, determinar um mecanismo geral para estas interações. Não há na literatura, até o momento, nenhum estudo que aborde a interação dos íon Ag^+ com a pirrotita e a arsenopirita.

Parte experimental

```
graph TD; A[Parte experimental] --- B[Voltametria cíclica<br/>Medidas de capacitância<br/>Medidas fotoeletroquímicas<br/>Reagentes e soluções<br/>Origem das amostras<br/>Outros acessórios<br/>Eletrodos: construção e seleção<br/>Caracterização física e química das amostras];
```

Voltametria cíclica
Medidas de capacitância
Medidas fotoeletroquímicas
Reagentes e soluções
Origem das amostras
Outros acessórios
Eletrodos: construção e seleção
Caracterização física e química das amostras

2. Parte experimental

Para as medidas eletroquímicas foi empregado um sistema constituído por um potenciostato/palvanostato, modelo 273 da Princeton Applied Research, com interface GPIB.

2.1. Voltametria cíclica

Para a realização dos ensaios foi construída uma célula eletroquímica do tipo convencional de três eletrodos. O corpo principal desta célula é constituído de um copo de vidro de 100 ml de capacidade, munido de uma tampa de borracha de silicone (Beckman, modelo 101253), dotado de orifícios para adaptação dos diversos componentes da célula e provido de uma camisa de resfriamento para que se pudesse efetuar todos os ensaios à temperatura constante de $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Como compartimento do eletrodo de referência foi empregado um capilar de Luggin-Haber, com o objetivo de diminuir a resistência da solução entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Como compartimento do eletrodo auxiliar, empregou-se um tubo de Pirex de 10 mm de diâmetro cuja extremidade inferior é fechada por um placa de vidro sinterizado, de porosidade média, com a finalidade de evitar a mistura do eletrólito deste compartimento com o eletrólito em estudo e para a entrada de nitrogênio, um tubo de vidro para borbular e manter uma atmosfera inerte sobre a solução.

2.2. Medidas de capacitância

A capacitância foi medida da resposta da corrente a um pulso de potencial (20 mV), com duração de 5 ms, no qual a influência dos processos faradaicos nas curvas obtidas é desprezível [125-128]. Para por

à prova o método escolhido foram, inicialmente, realizados ensaios com um capacitor de valor nominal $2,2 \mu\text{F}$. Aplicou-se uma onda quadrada ao circuito (Fig. 2.1) em conjunto com a lei das tensões de Kirchoff [129]:

Fig. 2.1. Resposta do sistema aos pulsos de potencial aplicados ao capacitor de valor nominal $2,2 \mu\text{F}$.

$$E = Ri + \frac{1}{C} \int_0^t i \, dt \quad (2.1)$$

onde $t = 0$ representa o instante em que é aplicado o potencial. Derivando a equação (2.1) se obtém:

$$0 = R \frac{di}{dt} + \frac{i}{C} \quad (2.2)$$

cuja solução é

$$i(t) = \frac{E}{R} \exp(-t/RC) \quad (2.3)$$

O valor de RC , chamado constante de tempo do circuito, é o tempo necessário para as correntes caírem a $1/E$, isto é, a 37% do seu valor inicial.

Verificou-se nas medidas com o capacitor que a corrente do primeiro pulso é sempre menor e pouco reproduzível. Nos cálculos para a medida de capacitância do eletrodo utilizou-se o transiente associado ao segundo pulso de potencial.

Fig. 2.2. Ajuste da curva obtida experimentalmente à equação (2.3): (■) dados experimentais e (—) curva obtida utilizando a equação (2.3), para $E = 0,3 \text{ V}$: $P1 = 3,9 \mu\text{A}$ e $P2 = 0,17 \Omega \text{ F}$.

Para calcular os valores da capacitância em função do potencial aplicado foi feito o ajuste à equação (2.3) e o valor da capacitância foi calculado de acordo com os parâmetros obtidos pela equação 2.4 (Fig. 2.2).

$$i = P1 \exp(-t/P2) \quad (2.4)$$

onde $P1 = E/R$ e $P2 = RC$

Para um capacitor de valor nominal de $2,2 \mu\text{F}$, um valor de no máximo $2,4 \mu\text{F}$ foi obtido independente do potencial aplicado (Fig. 2.3). A diferença é aceitável já que a especificação do capacitor é $2,2 \mu\text{F} \pm 15\%$.

Fig. 2.3. Variação da capacitância em função do potencial aplicado para capacitor de valor nominal de $2,2 \mu\text{F}$.

Foram realizadas, também, medidas de capacitância com o eletrodo de pasta de carbono sem a presença dos minerais para determinar sua influência sobre as medidas realizadas. Os dados obtidos mostram que a capacitância do eletrodo de pasta de carbono é desprezível em relação à dos minerais (Fig. 2.4) e não varia com o potencial aplicado.

Fig. 2.4. Resposta do sistema ao pulso de potencial aplicado aos eletrodos: (—) pasta de carbono contendo 5 mg de pirita e (---) pasta de carbono.

Para calcular e comparar as capacitâncias obtidas com os eletrodos de pasta de carbono foi necessário estimar a área destes eletrodos. O cálculo foi feito em relação à área geométrica dos eletrodos de grão:

$$C_{\text{grão}} / A_{\text{grão}} = C_{21 \text{ } \mu\text{m}} / A_{21 \text{ } \mu\text{m}} \quad (2.5)$$

onde $C_{\text{grão}}$ e $A_{\text{grão}}$ referem-se, respectivamente, à capacitância medida e à área geométrica do eletrodo de grão, $C_{21 \text{ } \mu\text{m}}$ à capacitância medida nos eletrodos de mineral moído e $A_{21 \text{ } \mu\text{m}}$ à área estimada. Desta forma, as áreas dos eletrodos contendo 5 mg de pirita, pirrotita e arsenopirita foram estimadas em $(0,9 \pm 0,1) \text{ cm}^2$, $(1,6 \pm 0,1) \text{ cm}^2$ e $(1,8 \pm 0,1) \text{ cm}^2$, respectivamente.

Os eletrodos construídos com cristais dos minerais foram lixados e procedeu-se o tratamento químico em solução de $\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$ (1:1:2 em volume) por 1 minuto. Os eletrodos foram lavados com água tridestilada e imediatamente colocados na solução de trabalho. Após 1 minuto eram aplicados os pulsos de potencial. O procedimento adotado para os eletrodos construídos com pasta de carbono foi idêntico, com exceção do lixamento. Todos os ensaios foram realizados no escuro para evitar que os parâmetros medidos fossem influenciados pela presença da luz. Os valores das capacitâncias apresentados são a média de sete ensaios.

2.3 – Medidas fotoeletroquímicas

Os ensaios foram realizados com luz branca e com luz monocromática.

Para a realização dos ensaios com luz branca utilizou-se o sistema eletroquímico, a célula eletroquímica, os componentes de vidro, reagentes e demais acessórios já descritos. A fonte de luz era uma lâmpada de tungstênio (250 W), colocada a 15 cm de distância do eletrodo. Os valores das fotocorrentes apresentados são a média de quatro ensaios.

Para a realização dos ensaios com luz monocromática utilizou-se uma célula eletroquímica de quartzo e os componentes de vidro, reagentes e demais acessórios já descritos. A fonte de luz era proveniente de um espectrofotômetro Zeiss DMR-10 que permitiu variar o comprimento de onda (λ) da luz incidente entre 200 nm e 800 nm. A célula de quartzo foi introduzida no compartimento de cubetas do espectrofotômetro, o eletrodo foi posicionado perpendicularmente ao feixe de luz e foram efetuadas varreduras de potencial no escuro e iluminando-se os eletrodos com luz monocromática. Cada par de varreduras escuro/luz foi efetuado com eletrodos recém construídos.

Os eletrodos construídos com cristais dos minerais foram lixados e mergulhados em solução de $\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$ (1:1:2 em volume) por 1 minuto [130]. Os eletrodos foram lavados com água tridestilada e imediatamente colocados na solução de trabalho. Após 1 minuto era efetuada a varredura de potencial. O procedimento adotado para os eletrodos construídos com pasta de carbono foi idêntico, com exceção do lixamento.

2.4. Reagentes e soluções

A água empregada no preparo das soluções foi triplamente destilada. Após a destilação num destilador Corning, modelo AG 3, a água foi redestilada em um balão de vidro Pyrex com solução alcalina de permanganato de potássio. Em seguida foi novamente destilada e estocada em frascos de vidro com tampa esmerilhada.

Como solução de trabalho utilizou-se uma solução tampão 0,5 M de H_3CCOOH e 0,5 M H_3CCOONa , de $\text{pH} = 4,5$ e para os ensaios de deposição de prata, a mesma solução contendo 10^{-3} M de nitrato de prata. O nitrogênio empregado é de elevada pureza, da White Martins, tipo SS, o grafite é da Merck, p.A., granulometria $99,5\% < 50 \mu\text{m}$ e todos os demais reagentes são de elevado grau de pureza.

2.5. Origem das amostras

Os eletrodos foram construídos com minerais provenientes da mina de Morro Velho, localizada no Quadrilátero Ferrífero em Nova Lima, Minas Gerais. Nesta mina, a porcentagem de ouro encontrado está associada aos seguintes sulfetos: pirita 40%, pirrotita 35%, arsenopirita 10%, cubanita e calcopirita 5% [94] .

2.6. Outros equipamentos

Para o controle da temperatura a célula, provida de camisa de resfriamento, era acoplada a um termostato da Precision Scientific Co., para a manutenção da temperatura de trabalho. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um equipamento de microanálise de raios X (EDX) foi utilizado para obter informações sobre a topografia das amostras e a composição da superfície.

2.7 - Eletrodos

- (i) Eletrodos de trabalho 1: amostras de grãos de pirita, pirrotita e arsenopirita embutidas em resina poliéster
- (ii) Eletrodos de trabalho 2: eletrodos de pasta de carbono contendo amostras moídas de pirita, pirrotita e arsenopirita, retiradas da mesma rocha que as amostras do item (i).
- (iii) Eletrodo Auxiliar: eletrodo de platina platinizada, imerso no compartimento do eletrodo auxiliar .
- (iv) Eletrodo de Referência: eletrodo de prata/cloreto de prata

Todos os potenciais apresentados se referem ao eletrodo padrão de hidrogênio.

2.7.1. Construção dos eletrodos de trabalho

Procedeu-se à construção dos eletrodos de trabalho empregando diferentes técnicas para posterior seleção do tipo de eletrodo mais adequado aos ensaios eletroquímicos.

2.7.1.1. Eletrodos de trabalho 1

Os grãos empregados para a construção dos eletrodos foram retirados de rochas nas quais predominava a pirita, a pirrotita ou a arsenopirita. As rochas foram quebradas e foram escolhidos os grãos que apresentavam aparência homogênea, com faces de área entre 5 mm^2 e 20 mm^2 . Estes eletrodos foram utilizados nos ensaios preliminares para determinação e comparação do perfil potenciodinâmico obtido das amostras em estudo com os voltamogramas apresentados pela literatura.

O procedimento consistia em construir um molde com um cilindro plástico flexível, de 10 mm de diâmetro, colado numa superfície de fita adesiva. A lateral do cilindro possuía um orifício de 3 mm de diâmetro onde foi introduzido um tubo de vidro, perpendicularmente.

Fig. 2.5. Esquema da construção dos eletrodos de trabalho 1.

A amostra de mineral era colocada no centro do cilindro e o contato elétrico, entre o mineral e um fio de cobre colocado dentro do tubo de vidro, feito com prata coloidal. Terminada a montagem, o molde era preenchido com resina poliéster (T 208 - Reforplast). Após a polimerização retirava-se o conjunto do molde. Adotou-se para este eletrodo, a configuração vertical da superfície, para evitar o acúmulo de gases.

2.7.1.2. Eletrodos de trabalho 2

Devido à grande variedade de tipos de eletrodo de pasta de carbono utilizados por outros autores [54,131-149] decidiu-se, numa primeira etapa selecionar um eletrodo de trabalho que se adaptasse aos objetivos deste trabalho. O critério utilizado na seleção foi a semelhança dos resultados em relação às amostras na forma de grão.

Foram testados 4 tipos de construção:

- (a) grafite e resina poliéster ou epóxi [131,132],
- (b) grafite e ligante eletrolítico (solução de trabalho) [54,133-140],
- (c) grafite e ligante orgânico (óleo de silicone) [141-144],
- (d) grafite e parafina [145-149].

- (a) grafite e resina poliéster ou epóxi

Foram pesados 0,5 g de mineral moído e 1,0 g de grafite. Após a homogeneização, os dois componentes eram misturados a 1,0 g de resina epóxi (Arauglass, tipo M) ou poliéster (Reforplast, T-208). A pasta assim obtida era colocada em um molde, idêntico ao descrito para o eletrodo 1. A cura foi feita de duas maneiras: ao ar e sob vácuo. Após a polimerização, o eletrodo era retirado do molde e submetido ao pré-tratamento descrito na secção 2.7.2.

(b) grafite e ligante eletrolítico (solução de trabalho)

Este eletrodo consiste de uma pasta composta de 0,5 g de mineral moído, 1,0 g de grafite e 1,0 g de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5. Após a pesagem dos componentes, misturava-se o grafite e o mineral, que depois de homogeneizados eram incorporados ao ligante eletrolítico. A pasta assim constituída era introduzida em um tubo de vidro com o fundo fechado por uma placa de vidro sinterizado. A placa tinha a finalidade de evitar a dispersão da pasta na solução. O contato elétrico era feito com um cilindro de carbono vítreo, introduzido no tubo.

(c) grafite e ligante orgânico (óleo de silicone)

Uma massa de 0,5 g de mineral moído foi misturada a 1,0 g de grafite e homogeneizada. À mistura adicionou-se 1,0 ml de óleo de silicone. A pasta obtida era colocada em uma seringa de polietileno, de 6 mm de diâmetro, provida de um êmbolo que serve para compactar e remover a pasta que reage. A superfície do eletrodo era nivelada com uma espátula de vidro. O contato elétrico foi feito por um fio de platina, previamente colocado na extremidade do êmbolo.

(d) grafite e parafina

Este eletrodo consistia de um disco de mineral moído prensado em pasta de carbono. A pasta de carbono é feita de uma mistura de 1,5 g de parafina e 1,0 g de carbono grafite. Após a pesagem dos dois componentes, a mistura era homogeneizada a 70 °C. Um tarugo de latão polido, com 0,3 mm de diâmetro, era introduzido na pasta quente e, imediatamente, prensado em uma cavidade de teflon de 0,5 cm de diâmetro. Na cavidade de teflon, colocava-se, previamente, uma determinada quantidade de mineral moído. Retirando-se o tarugo do molde teflon, obtinha-se uma superfície, de aproximadamente 0,4 cm de diâmetro, recoberta com o mineral de interesse. O acabamento final

consistia em recobrir a lateral de pasta de grafite e latão com fita teflon, para evitar o contato entre a lateral do eletrodo e o eletrólito.

2.7.2. Seleção dos eletrodos de trabalho

2.7.2.1. Obtenção do voltamograma típico dos minerais

A primeira fase dos ensaios foi destinada a obter o voltamograma típico de cada mineral e comparar os resultados com os dados da literatura [7,8,13,42,54,61,70,72]. O pré-tratamento utilizado consistia de polimento com lixa d'água de carbeto de silício, granulometria 600 malhas, em uma politriz modelo DP-9A, da Panambra, mudando-se a direção de lixamento, perpendicularmente, para nivelar a superfície do eletrodo. Os efeitos da deformação da superfície e aumento da temperatura foram minimizados com o uso contínuo de água. Após o lixamento, o eletrodo era lavado com água tridestilada.

Terminada a montagem da célula, contendo cerca de 50 ml de solução tampão de ácido acético/acetato e feita a desaeração da mesma, estes eletrodos (tipo 1 e a) ou os demais (tipo b, c e d) que, devido à sua construção não puderam ser polidos, eram mergulhados na solução. Após 5 minutos, registrava-se o potencial de circuito aberto e iniciava-se o ensaio eletroquímico, a partir deste potencial.

Nestes ensaios foi estabelecido o intervalo de potenciais de trabalho para cada mineral. O voltamograma típico do grão de pirita selecionado reproduz os resultados de Hamilton e Woods [7] e Giannetti [12], obtidos com cristais de pirita, em meio de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5.

Entre os eletrodos testados, foram obtidos os seguintes resultados:

- (a) Os eletrodos de grafite e resina não reproduziram os resultados obtidos com os eletrodos de grão.

(b) Os eletrodos de grafite e ligante eletrolítico apresentaram picos de corrente pouco definidos e seu funcionamento era limitado a baixas velocidades de varredura (1 a 5 mV/s).

(c) Os eletrodos de grafite e óleo de silicone mostraram-se pouco estáveis em função do tempo. Construindo-se dois eletrodos com a mesma pasta e utilizando um deles após uma ou duas horas, observou-se que o voltamograma obtido, por este eletrodo, apresentava maior resistência que o utilizado imediatamente após a construção.

(d) A escolha da pasta composta de grafite e parafina foi baseada nos resultados obtidos. Além da reprodutibilidade dos voltamogramas, em relação às amostras na forma de grão, estes eletrodos mostraram excelente reprodutibilidade entre si (ver Fig. 1, seção 3). A facilidade da construção destes eletrodos permite a realização de muitos ensaios em um curto período de tempo, aumentando assim o rendimento do trabalho. Por estes motivos, decidiu-se utilizar este tipo de eletrodo na continuação do trabalho.

2.7.2.2. Determinação do tamanho do grão

Iniciou-se uma série de ensaios com a finalidade de determinar o tamanho do grão moído que apresenta os resultados mais próximos do comportamento observado para o eletrodo de grão retirado das amostras.

Para verificar influência da granulometria dos minerais na voltametria cíclica foram efetuados ensaios com três tamanhos de grão para determinar a granulometria mais adequada aos estudos eletroquímicos. Paralelamente, um conjunto de eletrodos foi submetido à análise térmica para, se possível, traçar um paralelo entre os resultados obtidos pelas duas técnicas. Com este objetivo, a pirita foi selecionada, entre as amostras, por ser a mais estudada e a mais conhecida, permitindo comparar os resultados obtidos com os relatados na literatura.

A figura 2.6 mostra as curvas anódicas dos eletrodos de pirita em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio. Nota-se que a oxidação inicia-se em potenciais próximos para os quatro eletrodos e que a corrente registrada para o eletrodo de grão polido é maior que a obtida dos eletrodos de mineral moído.

A carga consumida nos processos anódico e catódico foi determinada pela obtenção da área sob os voltamogramas. No cálculo da carga catódica, a carga relativa à decomposição do FeS_2 (Fig. 2.7 - linha tracejada) foi subtraída do valor total. Cabe lembrar que todos os valores de carga catódica apresentados neste trabalho foram corrigidos por este procedimento.

Fig. 2.6. Curvas anódicas da pirita para os quatro eletrodos: (-·-·-) grão polido, (. . .) grão $< 210\mu\text{m}$, (—) $210\mu\text{m} < \text{grão} < 250\mu\text{m}$ e (- - -) grão $> 250\mu\text{m}$.

Fig. 2.7. Voltamograma da pirita: (—) iniciando-se a varredura no sentido dos potenciais positivos e (- - -) iniciando-se a varredura no sentido dos potenciais negativos.

A figura 2.8 mostra a variação da razão entre a carga anódica total (Q_a) e a carga catódica total (Q_c) com o potencial de corte anódico dos quatro eletrodos. Observa-se que a superfície polida do grão polido oxida-se mais intensamente que as superfícies moídas. Por outro lado, a intensidade de oxidação aumenta com a diminuição do tamanho do grão

Estudos anteriores [12] mostram que as retas obtidas para a relação Q_a/Q_c em função de $E_{\lambda a}$ apresentam diferentes coeficientes angulares para amostras de diferentes procedências. Esta variação foi atribuída à estrutura cristalina e à composição química dos minerais. A maior quantidade de óxido, na superfície dos eletrodos de pirita moída em relação à superfície do grão polido, poderia influenciar o comportamento eletroquímico das amostras, entretanto os coeficientes angulares das retas da figura 2.8 mostram que, com exceção da intensidade de oxidação, o perfil potenciodinâmico de uma mesma amostra não depende da granulometria. Desta forma, para a continuação do trabalho, a pirita com grão $< 210 \mu\text{m}$ foi selecionada por apresentar comportamento mais próximo do observado para o eletrodo de grão polido.

Fig. 2.8. Variação do quociente Q_a/Q_c em função do potencial de corte anódico. (◆) grão polido, (□) grão $< 210 \mu\text{m}$, (Δ) $210 \mu\text{m} < \text{grão} < 250 \mu\text{m}$ e (○) grão $> 250 \mu\text{m}$.

A oxidação do FeS_2 com diferentes granulometrias foi, também investigada por meio da análise térmica. Verificou-se, também, a influência do fluxo de gás nos resultados obtidos pois o transporte de gás e calor influenciam diretamente os processos em estudo.

A oxidação da pirita foi estudada em cadinho de platina com três diferentes tamanhos de grão (grão $< 210 \mu\text{m}$, $210 \mu\text{m} < \text{grão} < 250 \mu\text{m}$ e grão $> 250 \mu\text{m}$) e atmosfera dinâmica de ar com três diferentes fluxos (10 ml/min, 40 ml/min, 80 ml/min). A razão de aquecimento foi fixada em $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e a massa das amostras mantida em, aproximadamente, 5,0 mg. Os resíduos obtidos após a obtenção das curvas termogravimétricas (TG) e amostras parcialmente oxidadas foram isolados e analisados por espectroscopia de absorção de infravermelho.

As curvas TG obtidas nos três fluxos para cada granulometria mostram que a pirita é termoestável até, aproximadamente, 450°C e apresentam, em cada caso, duas perdas de massa principais (Fig. 2.9).

Fig. 2.9. Curvas termogravimétricas da pirita: (a) grão $> 250 \mu\text{m}$, (b) grão $< 210 \mu\text{m}$ e (c) $210 \mu\text{m} < \text{grão} < 250 \mu\text{m}$, com fluxo de ar 40 ml/min.

A figura 2.9 mostra a curva termogravimétrica obtida para as três granulometrias e fluxo de ar de 40 ml min^{-1} . Observa-se que, após aproximadamente 50 minutos (500°C), as amostras com grãos maiores que $250\mu\text{m}$ (a) e as de tamanho intermediário (c), apresentam uma inflexão indicando a ocorrência de dois processos. Entre 550°C e 700°C (60 minutos) todas as curvas apresentam um pequeno ganho de massa, provavelmente devido à formação de sulfato de ferro.

Fig. 2.10. Espectro de absorção de infravermelho do resíduo retirado a 900°C .

Fig. 2.11. Espectro de absorção de infravermelho do resíduo retirado a 550°C .

Os resíduos retirados em 900°C, para todos os casos, mostram a presença de hematita (Fe_2O_3) ou seja, pode-se dizer que a reação é completa nesta temperatura (Fig. 2.10). O resíduo retirado em 550 °C mostrou ser composto de hematita e sulfato de ferro (Fig. 2.11).

Fig. 2.12. Curvas TG-DTGA dos grãos de pirita:

(a) 210 μm ; 10 ml min⁻¹, (b) 210 μm ; 40 ml min⁻¹ e (c) 210 μm ; 80 ml min⁻¹;
 (d) 210,250 μm ; 10 ml min⁻¹; (e) 210,250 μm ; 40 ml min⁻¹ e (f) 210,250 μm ; 80 ml min⁻¹;
 (g) 250 μm ; 10 ml min⁻¹; (h) 250 μm ; 40 ml min⁻¹ e (i) 250 μm ; 80 ml min⁻¹.

Derivando-se as curvas da figura 2.9 pode-se visualizar com mais clareza a influência da variação do tamanho dos grãos e do fluxo de

ar (Fig. 2.12). Para grãos menores que $210\ \mu\text{m}$, observam-se dois picos de perda de massa. O primeiro em aproximadamente $490\ ^\circ\text{C}$, corresponde à oxidação do mineral; e o segundo em $500\ ^\circ\text{C}$ corresponde à formação de sulfato de ferro (Fig. 2.12a, d e g). O aumento do tamanho do grão causa um desdobramento do primeiro pico indicando que o processo de corrosão da pirita ocorre em pelo menos duas etapas (Fig 2.12b, c, e, f, h e i).

Diminuindo o tamanho do grão observa-se que a primeira etapa da primeira perda de massa é inibida para todos os fluxos, ou seja, quanto menor o tamanho do grão menos reações paralelas ocorrerão. A segunda perda de massa aumenta consideravelmente indicando um aumento da quantidade de sulfato formado.

Para as duas granulometrias maiores, o aumento do fluxo de ar de $40\ \text{ml/min}$ a $80\ \text{ml/min}$ atua sobre a primeira perda de massa, inibindo o primeiro processo e favorecendo o segundo (Fig. 2.12). A segunda perda de massa não é alterada. Para os grãos menores que $210\ \mu\text{m}$ a primeira perda de massa não apresenta inflexão e o aumento do fluxo de ar não afeta significativamente a oxidação.

Quando a análise térmica é utilizada para estudar a combustão envolvendo reações sólido/gás, a perda de massa medida envolve a difusão de reagentes e produtos no cadinho e, em alguns casos, este pode ser um fator determinante. Pode-se sugerir que, no caso da pirita, a oxidação dependa dos produtos de reação e da difusão do oxigênio dentro do cadinho e que a etapa determinante do processo seja a difusão do gás na fase sólida. Para grãos menores, a área exposta é maior e favorece o primeiro processo, não há tempo para que ocorram reações paralelas, entre os grãos, antes da chegada do oxigênio.

Os resultados obtidos por análise térmica confirmam os resultados obtidos pela voltametria cíclica. Durante a decomposição térmica foi observado que a amostra construída com grãos menores que $210\ \mu\text{m}$ é oxidada em uma única etapa que não é influenciada pela variação do fluxo de ar sendo considerada, portanto, a granulometria que apresenta maior reatividade.

2.8 – Caracterização física e química das amostras

Para a caracterização das amostras foram realizados as seguintes análises:

(a) **difração de raios X**, realizadas no Instituto de Geociências da USP e no laboratório de caracterização de materiais da Engenharia de Minas.

Os resultados obtidos na análise por difração de raios X permitem identificar as amostras de pirita como constituídas essencialmente de FeS_2 (Fig. 2.13), como mostra a coincidência com o cartão de identificação 06-0710 do mineral.

Fig. 2.13 Difratoograma da pirita (●) cartão de identificação 06-710.

O difratograma da pirrotita combina com o cartão de identificação do mineral (17-0200) e detectou como possível a presença de perovskita (CaTiO_3 - cartão 42-0423), fayalita (FeSiO_4 - cartão 20-1139) e calcopirita (CuFeS - cartão 37-0471) (Fig. 2.14).

Fig. 2.14 Difratoograma da pirrotita (●) cartão de identificação 17-0200 e calcopirita (○) cartão de identificação 37-0471.

A amostra de arsenopirita contém predominantemente arsenopirita (cartão 25-1230) e quartzo (cartão 33-1161) (Fig.2.15). Os resultados obtidos pelos dois laboratórios são idênticos.

Fig. 2.15. Difrátograma da arsenopirita(●) cartão de identificação 25-1230 e quartzo (○) cartão de identificação 33-1161.

(b) **microscopia ótica:**

A observação das secções polidas, no microscópio de luz refletida, que a amostra pirita é constituída de FeS_2 (>99%), contendo traços de anqueritas (carbonatos de cálcio e magnésio) e sideritas (carbonatos de ferro). A amostra de pirrotita é formada por cristais grandes do mineral (FeS), identificados pelo comportamento anisotrópico diante da luz polarizada, e contém pequenas quantidades de calcopirita localizadas ao longo de fraturas. A amostra de arsenopirita é extremamente uniforme (> 99% FeAsS), apresentando apenas silicatos nos sulcos formados entre os grãos do mineral.

(c) **fluorescência de raios X:** as amostras foram analisadas, no Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT - da Engenharia de Minas, na forma de pastilha prensada com a utilização de ácido bórico para completar o volume da cubeta. As quantidades dos elementos foram obtidas com o Software Standardless Uniquant 1, que torna possível a quantificação dos elementos presentes. O programa foi calibrado especialmente para a análise de minerais e faz parte do plano de pesquisa

da Prof. Giuliana Ratti. A tabela 2.1 mostra os resultados obtidos pela análise por fluorescência de raios-X.

Tab. 2.1. Porcentagens em massa dos elementos presentes nas amostras, detectados por fluorescência de raios-X

Elemento	pirita	pirrotita	arsenopirita
Na	0,022	0,019	-
Mg	0,025	0,058	0,132
Si	0,26	0,93	1,23
S	53,6	42,7	21,12
Cl	0,04	-	0,012
Ca	2,68	0,45	1,68
Ti	0,02	-	0,008
Mn	0,018	0,019	2,05
Fe	43,0	55,2	25,5
Co	0,045	0,063	0,06
Ni	-	0,097	-
Cu	0,15	0,20	0,21
Zn	0,009	-	-
As	-	-	38,52
Ag	-	-	0,005

De acordo com os dados obtidos pode-se estimar a estequiometria das amostras, levando-se em conta as quantidades de ferro, enxofre e arsênio presentes. Para o cálculo foram descontadas as quantidades de enxofre que poderiam formar sulfetos com outros elementos presentes (Cu, Zn, etc). A tabela 2.2 mostra os valores obtidos.

Tab. 2.2. Provável estequiometria das amostras.

Mineral	Elemento	% massa	% massa	Fórmula
		valor teórico	valor experimental	
Pirita	Fe	46,67	44,63	FeS ₂
	S	53,33	55,37	
Pirrotita	Fe	63,64	56,50	Fe _{0,817} S
	S	36,36	43,40	
Arsenopirita	Fe	36,36	30,10	Fe _{0,876} AsS
	As	46,01	45,32	
	S	19,63	24,85	

De uma maneira geral as análises efetuadas foram concordantes e caracterizam as amostras de forma satisfatória. Cabe ainda ressaltar que, no caso da pirita, o cálculo utilizado para determinar o teor de ferro após a análise térmica e determinar a composição do mineral é próximo do encontrado via análise por fluorescência de raios X.

Tab. 2.3. Cálculo da provável estequiometria da amostra de pirita.

teor de ferro			fórmula
teórico	resíduo	amostra	
46,67 %	$0,6538 \times 0,7 = 45,77 \%$	45,77 %	FeS ₂

Resultados e Discussão

obtenção dos voltamogramas
fatores que afetam a razão $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}$
determinação das propriedades elétricas
diagramas de energia
mecanismos propostos
interações com íons prata

3. Resultados e discussão

3.1. Análises dos voltamogramas típicos de cada mineral

3.1.1. Pirita

As micrografias mostram o aspecto da superfície dos eletrodos antes do início de cada ensaio (Figs. 3.1a e 3.1.b). A varredura no sentido dos potenciais positivos é iniciada no potencial de circuito aberto (E_{ca}), determinado a cada ensaio (Fig. 3.1). O potencial de circuito aberto depende da composição da solução e da composição da fase sólida. Portanto é uma das propriedades fundamentais dos minerais e corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo. O potencial de circuito aberto da pirita desloca-se do valor inicial para valores mais negativos, atingindo o valor estacionário de $0,30 \pm 0,05$ V em aproximadamente 1 minuto.

Na figura 3.1c observa-se uma corrente anódica, denominada a_1 , que cresce exponencialmente com o aumento do potencial. De acordo com a literatura [8,12,54], para potenciais entre E_{ca} e 0,8 V, a oxidação ocorre sem que haja destruição do retículo cristalino. Uma camada rica em enxofre elementar ou S_2^0 [70] se forma protegendo a superfície:

Em potenciais mais positivos a camada de enxofre é oxidada e tem início a formação de íons sulfato:

Fig. 3.1. Micrografias do eletrodos de pirita (a) grão polido e (b) grão moído, antes da perturbação eletroquímica.

Voltamograma cíclico da pirita em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922$ V, $E_{\lambda c} = -0,6$ V e $E_f = E_{ca}$, $v = 20$ mV s⁻¹: (c) grão polido e (d) grão moído < 210 μm .

Invertendo-se a varredura observa-se, durante a redução, dois picos de corrente, denominados C_1 e C_2 , sendo o primeiro relacionado à redução do $Fe(OH)_3$ e o segundo à redução do enxofre, produzido pela reação (3.1), em meio ácido:

Na figura 3.1d observa-se o voltamograma da pirita moída (grão < 210 μm), obtido com o eletrodo de pasta de carbono e grafite. A

comparação das figuras 3.1c e 3.1d mostra que os resultados obtidos com os eletrodos de pasta são satisfatórios. Os picos de corrente a_1 , C_1 e C_2 se repetem, entretanto nota-se o aparecimento de um pico de corrente anódica, denominado A_1 . Este pico de corrente é observado nos voltamogramas do grão de pirita somente a partir da segunda varredura de potenciais e é relacionado à formação de Fe(OH)_3 . O aparecimento deste pico de corrente, na primeira varredura feita nos eletrodos de pasta foi atribuído à presença de espécies de Fe(II) na superfície das partículas, visto que este eletrodo não é polido mecanicamente antes da realização dos ensaios.

O desenvolvimento de uma camada de óxido de ferro na superfície da pirita, depois da exposição ao ar ou a ambientes aquosos oxidantes, foi comprovado por estudos eletroquímicos [7,150] e por espectroscopia fotoeletrônica de raios X [9,151]. Piritas preparadas em atmosfera isenta de oxigênio [54] não apresentam, na primeira varredura, o pico de oxidação observado, A_1 .

Selecionando o intervalo de potenciais adequado, é possível interpretar as curvas I/E do mineral ($-0,1 \text{ V} < E < 0,7 \text{ V}$), em termos de reação de óxido-redução Fe(II)/Fe(III) para verificar se o óxido na superfície das partículas é, realmente, responsável pela presença do pico de oxidação observado.

A linha contínua da figura 3.2a mostra o voltamograma do grão de pirita obtido com o eletrodo sem nenhuma preparação prévia. O pico de corrente anódico em $0,45 \text{ V}$ foi relacionado à reação (3.3) e o pico catódico em $0,25 \text{ V}$ à reação inversa [7]. As cargas relativas aos picos A_1 e C_1 são iguais, indicando um processo de óxido-redução reversível.

Como óxidos de ferro são solúveis em meio ácido, após determinado tempo de imersão na solução de trabalho, estes óxidos não deveriam permanecer na superfície. A linha tracejada da figura 3.2a mostra o voltamograma obtido após o eletrodo ter permanecido 10 minutos no eletrólito. Não se observa a presença de óxido nestas condições, o que indica que a camada de óxido/hidróxido deve-se formar durante a preparação do eletrodo, sendo seu número de oxidação dependente do potencial de oxidação do ambiente.

Fig. 3.2. Voltamograma cíclico da pirita em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, grão moído $< 210 \text{ }\mu\text{m}$:

(a) iniciando-se a varredura no sentido dos potenciais positivos com $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,7 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,1 \text{ V}$ e $E_f = E_{ca}$, (—) sem preparação e (---) após 10 minutos de imersão.

(b) iniciando-se a varredura no sentido dos potenciais negativos com $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,7 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,1 \text{ V}$ e $E_f = E_{ca}$, (—) sem preparação e (---) após 10 minutos de imersão.

Quando a varredura é feita no sentido dos potenciais mais negativos (Fig. 3.2b), uma pequena corrente catódica pode indicar a presença de Fe(III) na superfície (linha contínua). Pode-se sugerir que o Fe(III) foi formado durante o polimento e uma camada de óxido/hidróxido poderia atuar como um filme passivante inibindo a oxidação do mineral até que o potencial alcance valores mais positivos. O pico de corrente anódico observado na varredura reversa indica que espécies de Fe(II) se formam durante a redução.

Após o eletrodo ter permanecido por 10 minutos na solução não se observa a corrente de redução (linha tracejada), o que leva a crer que todo o Fe(III) presente na superfície foi dissolvido no eletrólito. Entretanto a presença do pico A1 indica que a reação (3.1) pode corresponder ao processo neste intervalo de potenciais, já que na segunda varredura efetuada no sentido da redução observa-se o pico C_1 , em 0,25 V, que corresponde à redução do Fe(III) produzido no pico A_1 .

Se estas interpretações são válidas, o pico C_1 deve desaparecer quando a solução é agitada já que o Fe(III) produzido na região do pico A_1 deve ser dissolvido pela solução ácida. Entretanto o pico de corrente C_1 não desaparece com a agitação, o que indica que um produto sólido se forma na superfície do eletrodo durante a oxidação. Na segunda varredura anódica a corrente do pico A_1 aumenta, o que indica que o produto sólido não inibe a transferência de elétrons. Desta forma, pode-se sugerir que o produto é condutor ou que não cobre o eletrodo completamente, permitindo que a transferência de elétrons continue nos sítios expostos.

A carga relativa ao pico C_1 é a mesma com e sem agitação e variando-se o tempo de imersão de 1 a 10 minutos não se observa variação no valor da carga do pico C_1 . Estes fatos sugerem que a quantidade de óxido/hidróxido formada não varia e/ou que a quantidade de produto que permanece sobre o eletrodo é a mesma e que o restante é dissolvido na solução. A espessura da camada, associada ao pico C_1 , é inversamente proporcional à densidade do óxido/hidróxido presente na superfície e diretamente proporcional à carga consumida na redução [152]. Considerando-se que a camada é constituída basicamente de $Fe_2O_3 \cdot x H_2O$, com densidade entre 2,44 e 3,60 g cm⁻³ [153], a carga calculada pela área sob a curva, $Q = 1,5 \text{ mC cm}^{-2}$ e a participação de um elétron (reação (1)) obtém-se:

$$\text{espessura} = \frac{Q M}{\rho z \cdot F} \quad (3.6)$$

onde M é a massa molar do óxido de ferro e F a constante de Faraday. Desta forma, pode-se estimar a espessura de óxido em aproximadamente 1nm. O valor obtido nestas condições é da ordem da espessura de uma monocamada [152].

Dos dados obtidos, pode-se sugerir que a camada de óxido/hidróxido ferroso formada durante a preparação do eletrodo é removida pela solução ácida, entretanto durante a oxidação forma-se uma monocamada de óxido/hidróxido que é reduzida no pico C_1 . Esta

suposição está de acordo com as conclusões de Mitchell e Woods [154] que, utilizando espectroscopia fotoeletrônica de raios X, concluem que a camada de óxido formada por exposição ao ar é dissolvida em meio ácido, mas que uma monocamada sempre permanece na superfície do eletrodo.

Com base nos resultados obtidos e na literatura, pode-se propor que em potenciais logo acima do potencial de circuito aberto, uma monocamada de $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ é formada. Os átomos de ferro e grupos S_2^{2-} que permanecem na superfície formam uma camada, deficiente em ferro. Estas duas fases juntas causam a passivação do mineral (Fig. 3.3). Com o aumento do potencial, as reações de oxidação prosseguem, removendo ferro de sítios mais profundos e a difusão na fase sólida poderia ser a etapa determinante da velocidade de reação. Acima de um potencial crítico, a superfície começa a se decompor.

Se o controle de uma das etapas da oxidação do mineral é a difusão de íons na fase sólida, pode-se esperar que as variações na razão Fe/S, e também nas propriedades elétricas, no mineral influenciem a velocidade de dissolução.

Fig. 3.3. Esquema do desenvolvimento dos produtos de oxidação na superfície da pirita.

3.1.2. Pirrotita

Estudos anteriores relatam que o processo que governa a oxidação da pirrotita é a dissolução anódica do mineral que resulta na formação de Fe(II) e enxofre elementar [7]. Na figura 3.4 pode-se comparar os voltamogramas obtidos para a pirrotita na forma de grão e moída, respectivamente. As micrografias (Figs. 3.4a e 3.4b) mostram o aspecto da superfície dos eletrodos antes do início de cada ensaio.

Fig. 3.4. Micrografias do eletrodos de pirrotita (a) grão polido e (b) grão moído, antes da perturbação eletroquímica.

Voltamograma cíclico da pirrotita em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922$ V, $E_{\lambda c} = -0,6$ V e $E_f = E_{ca}$, $v = 20$ mV s⁻¹: (c) grão polido e (d) grão moído < 210 μm.

Os voltamogramas obtidos são similares aos relatados pela literatura e a reação que ocorre no pico a1, é representada por [7]:

Neste estágio ocorre a produção de íons ferrosos na solução e o acúmulo de enxofre na superfície do eletrodo. Este acúmulo pode ser interpretado como devido à formação de uma camada de enxofre elementar ou pela formação de uma superfície deficiente em ferro [7].

À medida que o enxofre se acumula na superfície, fica mais difícil para os íons Fe^{2+} difundirem da superfície do mineral, através do depósito de enxofre, para a solução. Este processo pode resultar numa alta concentração de íons ferro na superfície do mineral. Uma parte dos íons ferrosos se oxida, formando Fe^{3+} (pico a2), entretanto o acúmulo de Fe(II) pode causar uma diminuição da quantidade de prótons nas vizinhanças a fim de manter o balanço de cargas [155]. O aumento de pH na superfície do eletrodo favorece a oxidação do enxofre a tiossulfato ou a outro composto com maior número de oxidação.

Termodinamicamente, as seguintes reações são possíveis [156,157]:

O pico de corrente a3 pode ser atribuído à oxidação dos intermediários formados [155]:

e o processo global poderia ser representado por:

Na varredura reversa (Fig. 3.3) observam-se três picos de corrente catódicos, denominados c1, c2 e c3, sendo c1 relacionado à redução do Fe^{3+} . Os picos de corrente c2 e c3 foram considerados relativos à redução do enxofre formado pela reação (3.5). O aparecimento de dois picos de corrente associados à redução do enxofre é devido à formação da camada rica em enxofre/intermediários na superfície do eletrodo. Os intermediários atuam como precursores na formação do enxofre elementar [69]. Outros autores associam estes picos à presença de átomos de ferro que permanecem ligados ao enxofre, formando sulfetos deficientes em ferro, que se reduzem neste intervalo de potenciais [158]. Entretanto não há como atribuir, utilizando apenas voltametria, cada pico de corrente observado a um determinado tipo de composto.

Para o eletrodo de pirrotita, pode-se propor a seqüência de reações mostrada na figura 3.5. Em um primeiro estágio a decomposição do mineral geraria íons ferrosos, com conseqüente acúmulo de enxofre na superfície do eletrodo. A camada de enxofre desfavoreceria a difusão dos íons Fe^{2+} , que permaneceriam na superfície, sendo oxidados e formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Com o prosseguimento das reações, em potenciais mais positivos, ocorreria então a formação de tiosulfato e a decomposição da superfície.

Fig. 3.5. Esquema do desenvolvimento dos produtos de oxidação na superfície da pirrotita.

3.1.3. Arsenopirita

As micrografias (Figs. 3.6a e 3.6b) mostram o aspecto da superfície dos eletrodos antes do início de cada ensaio. Os voltamogramas obtidos das amostras de arsenopirita são mostrados na figura 3.6c e d e apresentam boa concordância com os da literatura [102,103]. Pode-se observar a boa reprodutibilidade dos eletrodos de pasta de carbono.

Fig. 3.6. Micrografias do eletrodos de arsenopirita (a) grão polido e (b) grão moído, antes da perturbação eletroquímica.

Voltamograma cíclico da arsenopirita em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922$ V, $E_{\lambda c} = -0,6$ V e $E_f = E_{ca}$, $v = 20$ mV s⁻¹: (c) grão polido e (d) grão moído < 210 μ m.

Iniciada a varredura no potencial de circuito aberto, E_{ca} , no sentido dos potenciais positivos observa-se dois picos de corrente anódica

designados A₁ e A₂ (Fig. 3.6d). A ausência do pico A₂ na figura 3.6c pode ser atribuída ao polimento efetuado no eletrodo de grão.

As reações anódicas da arsenopirita são pouco conhecidas e ainda há controvérsias entre os estudos encontrados na literatura [95,101]. Alguns autores [95] sustentam que a oxidação do mineral é resultado das reações (3.12) e (3.13), que não consideram a formação de compostos insolúveis de arsênio:

Sanchez e Hiskey [159] relatam que, para pH < 12, a oxidação ocorre com a formação de pirita e que as respostas eletroquímicas dos dois minerais são semelhantes:

Na varredura inversa observa-se o pico de corrente C₁ associado à redução dos produtos de A₁, o pico C₂, que por analogia à pirita e à pirrotita é relacionado à redução do enxofre produzido pela reação (3.5) e um novo pico de corrente C₃, possivelmente devido à redução de um composto de arsênio.

Como o pico de corrente C₃ é registrado apenas para E_{la} > 0,85 V, a observação do diagrama de equilíbrio da arsenopirita [160,161] sugere que a espécie reduzida neste intervalo de potenciais pode ser proveniente das seguintes reações:

Para o potencial de corte anódico $E_{\lambda a} = 0,85 \text{ V}$ o pico C_3 não é observado (Fig. 3.7), o que indica que a oxidação de compostos de arsênio não ocorre no intervalo de potenciais abaixo deste valor ou que o processo, associado à reação (3.18) inversa, é lento.

Fig. 3.7. Perfil potenciodinâmico do eletrodo da arsenopirita, em solução de ácido acético/acetato (pH = 4,5), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ (—) $E_i = E_r = E_{ca} = 0,08 \text{ V}$, $E_{\lambda a} = 0,90 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,4 \text{ V}$.

Sabe-se que o As_2S_3 é um sólido amarelo insolúvel em meio ácido [162] e desta forma, agitar a solução não deve interferir na redução deste composto. Por outro lado, sob agitação o $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ seria transportado para o seio da solução e o pico C_3 não seria mais observado. Entretanto, o pico C_3 não sofre alteração significativa sob agitação, o que sugere que a espécie reduzida neste pico de corrente é interfacial.

Fernandez e colaboradores [99], utilizando microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, observaram que, além do enxofre elementar, um material amarelo e amorfo se forma na superfície do

eletrodo após ensaios eletroquímicos em meio ácido. Entretanto este material não foi investigado pelos autores. Considerando-se que o As_2S_3 é um sólido amarelo e insolúvel, pode-se sugerir que este seja o composto reduzido no pico C_3 (reação (3.18)).

A observação da superfície do eletrodo com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura, mostra que, além de enxofre elementar, um material rico em enxofre e arsênio está presente (Fig. 3.8). A linha base mostra o conteúdo de ferro na superfície. Os pontos brancos mostram que o material observado é deficiente em ferro, mas rico em enxofre e arsênio.

Fig. 3.8. Micrografia da superfície do eletrodo de arsenopirita.

Fig. 3.9. Espectros de emissão de raios-X da superfície de arsenopirita: (A) matriz e (B) composto deficiente em ferro.

O espectro de emissão de raios X confirma as observações (Fig. 3.9). No ponto (A), a superfície do mineral é constituída de arsênio, ferro e enxofre enquanto que no ponto (B), a quantidade de ferro diminui, indicando que o material observado é rico em enxofre e arsênio.

Nos eletrodos de arsenopirita, em potenciais próximos do potencial de circuito aberto, uma monocamada de óxido/hidróxido de ferro se forma (Fig. 3.10), deixando na superfície do mineral átomos de arsênio e enxofre, que formariam uma fase metaestável de estequiometria $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{S}_2$. A passivação seria causada por estas duas fases. Com o aumento do potencial a fase constituída por sulfetos de arsênio se decompõe formando arsenatos.

Fig. 3.10. Esquema do desenvolvimento dos produtos de oxidação na superfície da arsenopirita.

3.1.4. Eletrodos construídos com dois minerais

As combinações de minerais normalmente não respondem aos tratamentos hidrometalúrgicos como os minerais isolados. Desta forma, entender a influência de cada mineral nas misturas é fundamental para que se possa desenvolver um processo adaptável à grande variedade de combinações encontradas na natureza. A pirita é o mais nobre dos três sulfetos investigados e sua presença pode, portanto, influenciar a

dissolução dos outros dois minerais. Por exemplo, sabe-se que a maioria dos sulfetos forma uma camada hidrofóbica de enxofre durante a oxidação. A presença de um mineral com potencial de repouso mais positivo deve resultar, a circuito aberto, na formação de uma corrente galvânica que favorece a dissolução do outro sulfeto [70]. Desta forma decidiu-se estudar os pares pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita, variando-se a porcentagem em massa do mineral combinado à pirita em 20%, 40%, 60% e 80%.

3.1.4.1. pirita/pirrotita

A figura 3.11 mostra o efeito causado pela presença de pirrotita no voltamograma da pirita. Se observa que com o aumento da porcentagem de pirrotita ocorre uma diminuição no valor da corrente a_1 , ou seja, uma diminuição da reatividade do eletrodo. Quando a quantidade de pirrotita ultrapassa 40%, se observa o aparecimento do pico de corrente c_3 , relativo à oxidação da camada hidrofóbica de enxofre formada na superfície da pirrotita.

Durante a redução, observam-se dois picos de corrente na região associada à redução Fe^{3+}/Fe^{2+} (Fig. 3.11), C_1 , que era observado no voltamograma da pirita isolada e c_1 registrado no voltamograma da pirrotita. Este fato sugere que as energias de ligação ferro-pirita e ferro-pirrotita são diferentes e que a camada óxido/hidróxido reduzida nesta região de potenciais está ligada à superfície.

Na presença de pirrotita observa-se o pico de corrente c_3 , relativo à redução de compostos intermediários de enxofre e o pico de corrente C_2 , relativo à reação (3.5) que aumenta consideravelmente (em relação à pirita), o que sugere que a combinação pirita/pirrotita favorece a produção de S.

Fig. 3.11. Voltamogramas dos eletrodos constituídos por: (—) 20% de pirrotita, (—) 40% de pirrotita, (—) 60% de pirrotita e (—) 80% de pirrotita.

3.1.4.2. pirita/arsenopirita

A figura 3.12 mostra o efeito causado pela presença de arsenopirita no voltamograma da pirita. Se observa que com o aumento da porcentagem de arsenopirita ocorre um aumento no valor da corrente a_1 , ou seja, um aumento da reatividade do eletrodo, provavelmente devido à formação de compostos solúveis de arsênio.

Fig. 3.12. Voltamogramas dos eletrodos constituídos por: (—) 20% de arsenopirita, (—) 40% de arsenopirita, (—) 60% de arsenopirita e (—) 80% de arsenopirita.

Durante a redução, o pico de corrente C_1 na região associada à redução Fe^{3+}/Fe^{2+} é registrado. Quando a quantidade de arsenopirita ultrapassa 40%, se observa o aparecimento do pico de corrente C_3 , relativo à redução do As_2S_3 produzido durante a oxidação do mineral (Fig. 3.12).

O pico de corrente C_2 , relativo à reação (3.5) aumenta com a adição de arsenopirita, mas o aumento não é tão significativo como aquele observado nas misturas pirita/pirrotita.

3.2. Determinação das quantidades relativas dos produtos de oxidação dos eletrodos

3.2.1. pirita

Foram feitos ensaios com grãos de pirita nos três tamanhos de grão para verificar se, a variação na reatividade é devida à geração de um ou outro produto de oxidação. A carga consumida no processo anódico foi determinada pela obtenção da área sob os voltamogramas e está relacionada às reações (3.1) a (3.4). Portanto, a carga anódica total é igual a $Q_a = (3x + 15y) F$, onde x e y são os números de moles de pirita oxidada nas reações (3.1) a (3.4), respectivamente e F é a constante de Faraday.

O pico de corrente catódico, denominado C_2 é devido à redução do enxofre formado pela reação (3.5) e a carga consumida igual a $Q_{C2} = 4 \times F$, já que a oxidação de um mol de pirita pela reação (3.1) produz dois mols de enxofre. O pico de corrente C_1 é relacionado à redução do $Fe(OH)_3$, sendo $Q_{C1} = 15 y F$ a carga consumida no processo.

Cabe ressaltar que, para a realização dos ensaios descritos, foi adotado o seguinte procedimento:

- (i) as cargas das reações anódicas foram avaliadas indiretamente empregando os valores das cargas de redução e a estequiometria das reações envolvidas, devido à falta de picos de corrente na oxidação;
- (ii) na determinação das cargas dos picos catódicos admitiu-se que a redução do $Fe(OH)_3$ se completa no potencial de 0,05 V, onde se observa que a corrente atinge um ponto de mínimo (Fig. 3.1);
- (iii) não foram considerados óxidos de ferro formados com número de oxidação ou graus de hidratação diferentes do $Fe(OH)_3$;
- (iv) além da decomposição do FeS_2 gerando H_2S , a superfície dos eletrodos, polido e moído, apresenta $Fe(OH)_3$ e S que são reduzidos durante o ensaio eletroquímico (Fig. 2.2 - linha tracejada). Sendo assim,

de todos os valores de carga catódica apresentados têm descontadas as cargas referentes aos processos de redução da superfície;

(v) foram realizados três ensaios para cada potencial de corte anódico e três medidas de área para cada ensaio. Os valores apresentados são a média dos resultados.

Como se pode verificar na figura 2.8, a carga total anódica é muito maior que a carga total catódica. Esta diferença é devida ao sulfato formado durante a oxidação - reação (3.3) - que, em parte, se difunde na solução [7] e cuja cinética de redução é muito lenta no intervalo de potenciais em estudo [163]. A quantidade de SO_4^{2-} formado pode ser então calculada pela diferença entre os valores da carga anódica e da carga catódica.

Para calcular as quantidades de sulfato, hidróxido de ferro e enxofre produzidas pelos eletrodos de mineral moído, encontrou-se a dificuldade de comparar os resultados pois a área destes eletrodos é de difícil medição. Desta forma, decidiu-se comparar as quantidades relativas dos produtos de oxidação de cada eletrodo. As porcentagens dos produtos de oxidação da pirita foram calculadas de acordo com a tabela 3.1.

Tab. 3.1. Cálculo das quantidades relativas de produtos gerados pelos eletrodos de pirita

% SO_4^{2-}	=	$[(Q_a - Q_c) / Q_a] 100$
% $\text{Fe}(\text{OH})_3$	=	$(Q_{c1}/Q_a) 100$
% S	=	$(Q_{c2}/Q_a) 100$

A figura 3.13 mostra a variação da % SO_4^{2-} em função do aumento de $E_{\lambda a}$. Nota-se que a quantidade relativa de sulfato produzida

pelos quatro eletrodos tende a um valor máximo e que, a partir de $\approx 0,8$ V, praticamente independe da granulometria do eletrodo.

Fig. 3.13. Variação da quantidade de sulfato obtida em função do potencial de corte anódico dos eletrodos: (◆) grão polido, (□) grão < 210 μm , (○) grão > 250 μm e (Δ) 210 μm < grão < 250 μm .

Quando se trata das quantidades relativas de hidróxido de ferro (Fig. 3.14) nota-se que, para o grão polido, a quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ reduzida não depende do potencial de corte anódico; entretanto, os dados obtidos com os eletrodos de pasta mostram um decréscimo da % $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em função do potencial. Esta diferença pode ser devida à presença de óxidos de Fe^{2+} na superfície das partículas de pirita moída. É interessante notar que a quantidade constante de hidróxido de ferro produzida em função do potencial pode estar relacionada à quantidade de cobalto na amostra. Em estudo que compara piritas de diferentes procedências [12], foi verificado que amostras com quantidades de cobalto entre 0,103% e 0,593% em massa apresentam comportamento semelhante ao encontrado neste trabalho (0,045% Co), enquanto que, para piritas com porcentagens de cobalto menores que 0,019, o potencial de corte anódico interfere na formação potenciodinâmica do $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Fig. 3.14. Variação da quantidade de hidróxido de ferro obtida em função do potencial de corte anódico dos eletrodos: (◆) grão polido, (□) grão < 210 μm , (Δ) 210 μm < grão < 250 μm e (○) grão > 250 μm .

Fig. 3.15. Variação da quantidade de enxofre obtida em função do potencial de corte anódico dos eletrodos: (◆) grão polido, (□) grão < 210 μm , (Δ) 210 μm < grão < 250 μm e (○) grão > 250 μm .

A porcentagem de enxofre (Fig. 3.15) também diminui com o aumento de $E_{\lambda a}$ e tende a um valor constante a partir de $\cong 0,8$ V. Este resultado corrobora estudos da literatura [61,163,164] que relatam que a quantidade de enxofre no potencial de 1,5 V tende a zero. Entretanto é bom lembrar que se trata de valores relativos já que as quantidades absolutas aumentam consideravelmente.

Os dados obtidos mostram que a relação $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$ tende a um valor constante com o aumento do potencial, sendo que para potenciais maiores que 0,8 V obtém-se aproximadamente 90% de sulfato e 5% de enxofre. Foi observado que para potenciais maiores que 0,8 V o tamanho do grão não influencia a composição dos produtos de oxidação. Para potenciais mais negativos que 0,8 V, os eletrodos construídos com mineral moído produzem mais ferro e enxofre que os eletrodos de mineral polido, sendo que estas quantidades aumentam com o aumento do tamanho do grão. A quantidade de sulfato aumenta quanto menor for o tamanho do grão. Um estudo de Kelsall e colaboradores [165] relata que em potenciais próximos do potencial de repouso a reatividade da pirita é baixa, já que a produção de enxofre supera a de sulfato. A estas observações se pode acrescentar que quanto menor for o tamanho do grão utilizado mais reativo será o mineral neste intervalo de potenciais.

3.2.2. pirrotita e arsenopirita

O mesmo procedimento descrito no item anterior foi repetido para calcular as cargas da pirrotita e da arsenopirita.

A figura 3.16 mostra a variação da razão entre a carga anódica e a carga catódica total com o potencial de corte anódico dos três minerais. Observa-se que a superfície de arsenopirita é mais reativa que as da pirita e da pirrotita. Esta diferença na reatividade pode ser atribuída às diferenças entre as estruturas cristalinas e à composição química dos minerais. Para potenciais de corte anódico menores que 0,8 V, a

reatividade da arsenopirita tem valores próximos aos da pirrotita e menores que os obtidos para a pirita (Fig. 3.16). Entretanto, para potenciais mais positivos, a reatividade da arsenopirita aumenta drasticamente. O aumento do quociente Q_a/Q_c no eletrodo de arsenopirita é causado pela formação de compostos solúveis de arsênio.

Fig.3.16. Variação da razão Q_a/Q_c com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (◆) arsenopirita, (■) pirrotita e (▲) pirita

Para comparar a oxidação dos três minerais em função dos produtos obtidos, foram calculadas quantidades relativas de SO_4^{2-} , S e $Fe(OH)_3$. A carga consumida no processo anódico da pirrotita foi determinada pela obtenção da área sob os voltamogramas (Tab. 3.1) e admitiu-se que a redução do $Fe(OH)_3$ se completa no potencial de -0,02 V (Fig. 3.4). Para a arsenopirita, considerou-se que a redução do $Fe(OH)_3$ e do As_2S_3 se completam nos potenciais de 0,17 V e -0,05 V, respectivamente (Fig. 3.6). O cálculo das quantidades de SO_4^{2-} , S e $Fe(OH)_3$ produzidas pelo eletrodo de arsenopirita, para $E > 0,85$ V, apresenta a dificuldade de não ser possível separar a carga devida ao sulfato e à devida a espécies solúveis de arsênio, gerados na oxidação. Deste modo, o cálculo das quantidades relativas dos produtos é apresentado na tabela 3.3.

Tab. 3.3. Cálculo das quantidades relativas dos produtos gerados pelo eletrodo de arsenopirita.

% produto	cálculo	E / V
% Fe(OH) ₃	= (Q _{c1} /Q _a) 100	E _{ca} ≤ E ≤ 1,0 V
% S	= (Q _{c2} /Q _a) 100	E _{ca} ≤ E ≤ 1,0 V
% As ₂ S ₃	= (Q _{c3} /Q _a) 100	E > 0,85 V
% SO ₄ ²⁻	= [(Q _a - Q _c) / Q _a] 100	E ≤ 0,85 V
% (SO ₄ ²⁻ + As(III) + As(V))	= [(Q _a - Q _c) / Q _a] 100	E > 0,85 V

A variação da % SO₄²⁻ em função do aumento do potencial de corte anódico, E_{λa}, dos três minerais pode ser observada na figura 3.17. A quantidade relativa de sulfato produzida pela pirita é maior que a quantidade obtida do eletrodo de pirrotita. A pirita tende a se oxidar a SO₄²⁻ desde o potencial inicial enquanto que a pirrotita só começa a produzir sulfato em potenciais mais positivos que 0,3 V. A arsenopirita apresenta comportamento intermediário até, aproximadamente 0,8 V. Em potenciais mais positivos, os valores obtidos aumentam sensivelmente, indicando a formação de compostos solúveis de arsênio.

Fig. 3.17. Variação da % SO₄²⁻ com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (◆) arsenopirita, (■) pirrotita e (▲) pirita.

A quantidade de hidróxido de ferro produzida pela pirrotita é maior que a obtida da pirita e da arsenopirita, entre 0,2 V e 1,0 V (Fig. 3.18). As curvas da pirita e da arsenopirita têm formato semelhante, o que sugere que a redução do Fe(OH)_3 não é afetada pela presença do arsênio. Para a pirrotita, a quantidade de hidróxido de ferro reduzida decresce linearmente com o aumento do potencial de corte anódico. As três curvas convergem para uma quantidade mínima a partir de 0,8 V.

Fig. 3.18. Variação da % Fe(OH)_3 com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (◆) arsenopirita, (■) pirrotita e (▲) pirita.

A porcentagem de enxofre também diminui com o aumento de $E_{\lambda a}$. A potenciais menores que 0,3 V observa-se, para a pirrotita, um patamar onde a produção de enxofre é máxima (Fig. 3.19). Este é o potencial onde a produção de sulfato se inicia (Fig. 3.17).

A curva obtida do eletrodo de arsenopirita apresenta uma diminuição brusca na quantidade de enxofre, que tende a um valor mínimo para potenciais maiores que 0,8 V. Neste caso, pode-se supor que o enxofre se oxida a sulfato e/ou que a presença do As_2S_3 na superfície do eletrodo dificulta a redução do enxofre.

Fig. 3.19. Variação da %S com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (◆) arsenopirita, (■) pirrotita e (▲) pirita.

As quantidades relativas de As_2S_3 calculadas não dependem do potencial de corte anódico. Obtém-se para cada potencial o valor de $(0,2 \pm 0,1)\%$, o que reforça a idéia da formação de um filme sólido, rico em arsênio e enxofre. A carga sob o pico C_3 foi calculada em, aproximadamente, $0,83 \text{ mC cm}^{-2}$. Considerando o filme formado por As_2S_3 , com densidade $\rho = 3,49 \text{ g cm}^{-3}$ [166] e a participação de 2 mols de elétrons (reação (3.18)), a espessura do filme foi estimada em aproximadamente 3 nm. Este valor corresponde a um máximo de duas monocamadas e sugere a presença de um filme sólido que bloqueia a superfície do eletrodo.

3.2.3. Combinações pirita/pirrotita

A relação $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$ observada para a pirrotita sugere que sua presença em uma mistura pirita/pirrotita deve alterar as quantidades de enxofre, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e SO_4^{2-} gerados na oxidação. Para verificar esta possibilidade foram efetuados ensaios com porcentagens em massa de 20%, 40%, 60% e 80% de pirrotita.

Fig. 3.20. Variação da razão Q_a/Q_c com o potencial de corte anódico dos eletrodos:

(▲) pirita, (■) pirrotita e pirita contendo: (◇) 20% pirrotita, (□) 40% pirrotita, (Δ) 60% pirrotita e (x) 80% pirrotita.

A figura 3.20 mostra a variação do quociente Q_a/Q_c dos eletrodos mistos em função do potencial de corte anódico. Nota-se que, para potenciais menores que 0,8 V, as misturas são menos reativas que os minerais isolados e não apresentam diferenças consideráveis entre si. Entretanto, para potenciais maiores que 1,0 V observa-se que a amostra contendo 20% de pirrotita mostra um comportamento mais próximo do apresentado pela pirita, enquanto que as outras três composições comportam-se de forma intermediária. Entretanto não se pode estabelecer uma relação linear entre a quantidade de pirrotita das amostras e a reatividade dos eletrodos. Este fato sugere que, além da composição da mistura, outras variáveis influenciam a oxidação.

Quando se comparam as quantidades de SO_4^{2-} , S e $Fe(OH)_3$ produzidos pelos eletrodos mistos com as obtidas dos minerais isolados, são identificados dois intervalos de potencial em que se observa uma mudança de comportamento. Para $E_{\lambda} < 0,8$ V a presença da pirrotita inibe a produção de sulfato (Fig. 3.21), enquanto que as quantidades de enxofre aumentam consideravelmente (Fig. 3.22).

Fig.3.21. Variação da $\%SO_4^{2-}$ com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (▲) pirita, (■) pirrotita e pirita contendo: (◊) 20% pirrotita, (□) 40% pirrotita, (Δ) 60% pirrotita e (x) 80% pirrotita.

Fig.3.22. Variação da %S com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (▲) pirita, (■) pirrotita e pirita contendo: (◊) 20% pirrotita, (□) 40% pirrotita, (Δ) 60% pirrotita e (x) 80% pirrotita.

As quantidades relativas de $Fe(OH)_3$ têm valores intermediários entre os apresentados pelos dois minerais isolados (Fig.3.23). Observa-se que as curvas referentes aos eletrodos com menor porcentagem de pirrotita tendem a acompanhar a curva da pirita em potenciais menores que as dos eletrodos em que a pirrotita predomina.

Fig.3.23. Variação da %Fe(OH)₃ com o potencial de corte anódico dos eletrodos(▲) pirita, (■) pirrotita e pirita contendo:(◊) 20% pirrotita, (□) 40% pirrotita, (△) 60% pirrotita e (x) 80% pirrotita.

Quando o potencial de corte anódico atinge o valor de 1,0 V, todos os eletrodos tendem a um comportamento independente da composição do eletrodo. Neste caso, pode-se considerar que a contribuição do potencial aplicado prevalece sobre outros fatores. Considerou-se o intervalo de potenciais entre 0,8 V e 1,0 V como uma região de transição entre os dois tipos de comportamento.

Giannetti [12], em estudo que compara amostras de pirita de diferentes procedências e uma amostra de marcassita, relata que, no potencial igual a 0,8 V, os processos anódicos e catódicos do mineral tendem a ocorrer com a mesma intensidade, indicando maior reversibilidade dos processos que ocorrem nestas condições. De acordo com os dados obtidos pode-se sugerir que a conclusão do autor, de que as diferenças observadas têm origem na composição química e na estequiometria das amostras [12], pode ser estendida à comparação entre outros sulfetos de ferro.

A figura 3.24 mostra a variação das quantidades de produto de oxidação obtidas, fazendo-se $E_{\lambda a} = 0,8$ V, em função da composição dos eletrodos. De fato, neste potencial, a quantidade de S produzida é maior

para todas as composições, exceto no eletrodo de pirrotita. Este comportamento se repete nos potenciais menores que 0,8 V.

Fig. 3.24. Variação das quantidades relativas de (*) SO_4^{2-} , (o) S e (+) Fe(OH)_3 em função da composição dos eletrodos; (a) $E = 0,8 \text{ V}$ e (b) $E = 1.0 \text{ V}$. Os índices I e II serão discutidos na seção 3.3.

É interessante notar que a quantidade de enxofre não cresce proporcionalmente ao aumento da quantidade de pirrotita presente nas misturas. Existe uma composição em que a produção de enxofre é máxima (60% de pirrotita) e a de sulfato mínima. Um máximo deste tipo já foi observado quando se adiciona pirita a uma mistura esfalerita/calcopirita [167]. Uma adição de 10% de pirita à mistura aumenta a extração seletiva do zinco. Entretanto, quando a porcentagem de pirita atinge 20%, a seletividade do processo diminui. Harvey e Yen [167] relatam que há uma concentração crítica de pirita acima da qual o processo de extração de zinco é prejudicado. Segundo os autores, quantidades maiores de pirita resultam na produção de ácidos livres na superfície dos minerais.

Para $E_{\lambda a} = 1,0 \text{ V}$ pode-se observar que a quantidade de sulfato gerada é sempre maior que a de enxofre, o que explica porque a reatividade é maior neste potencial. Este comportamento se repete para

$1,0 \text{ V} < E_{\lambda a} < 1,4 \text{ V}$. Desta forma, pode ser sugerido que, para potenciais de corte anódico neste intervalo, os efeitos de outros fatores como interações galvânicas, composição química, estequiometria e estrutura cristalina são minimizados.

O hidróxido de ferro gerado aumenta com o aumento da quantidade de pirrotita presente nos eletrodos (Fig. 3.24).

3.2.4. Combinações pirita/arsenopirita

Para verificar a influência da arsenopirita nas misturas, foram efetuados ensaios com porcentagens em massa de 20%, 40%, 60% e 80% do mineral. Cabe lembrar que, para $E_{\lambda a} > 0.85 \text{ V}$, considerou-se que as quantidades relativas de sulfato calculadas estão somadas às quantidades de arsênio oxidado.

A figura 3.25 mostra a variação do quociente Q_a/Q_c dos eletrodos mistos em função do potencial de corte anódico. Nota-se que para potenciais menores que $1,0 \text{ V}$ as misturas são menos reativas que a pirita e não apresentam diferenças consideráveis entre si. Entretanto, para potenciais acima deste valor, observa-se que a presença da arsenopirita causa um aumento na velocidade de dissolução dos eletrodos mistos. Assim como nos eletrodos pirita/pirrotita, não se pode estabelecer uma relação linear entre a quantidade de arsenopirita das amostras e a reatividade dos eletrodos, indicando que, além da composição da mistura, outras variáveis influenciam na oxidação.

Fig. 3.25. Variação da razão Q_a/Q_c com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (▲) pirita, (●) arsenopirita e pirita contendo: (◇) 20% arsenopirita, (□) 40% arsenopirita, (Δ) 60% arsenopirita e (x) 80% arsenopirita.

Quando se compara as quantidades de SO_4^{2-} e S produzidos pelos eletrodos mistos com as obtidas dos minerais isolados, nota-se que para $E_{\lambda a} < 1,0$ V a mistura pirita/arsenopirita desfavorece a produção de sulfato (Fig. 3.26), enquanto que as quantidades de enxofre aumentam significativamente (Fig. 3.27).

Fig.3.26. Variação da $\% SO_4^{2-}$ com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (▲) pirita, (●) arsenopirita e pirita contendo: (◇) 20% arsenopirita, (□) 40% arsenopirita, (Δ) 60% arsenopirita e (x) 80% arsenopirita.

Fig. 3.27. Variação da % S com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (▲) pirita, (●) arsenopirita e pirita contendo: (◇) 20% arsenopirita, (□) 40% arsenopirita, (Δ) 60% arsenopirita e (x) 80% arsenopirita.

As quantidades relativas de Fe(OH)_3 têm valores intermediários entre os apresentados pelos dois minerais isolados (Fig. 3.28). Observa-se que as curvas referentes aos eletrodos com menor porcentagem de arsenopirita tendem a acompanhar a curva da pirita em potenciais menores que os eletrodos em que a arsenopirita predomina.

Fig. 3.28. Variação da $\% \text{Fe(OH)}_3$ com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (●) pirita, (▲) arsenopirita e pirita contendo: (◇) 20% arsenopirita, (□) 40% arsenopirita, (Δ) 60% arsenopirita e (x) 80% arsenopirita.

Para potenciais de corte anódico maiores que 1,0 V, todos os eletrodos tendem a um comportamento independente da composição do eletrodo. A região de transição entre os dois tipos de comportamento, parece abranger todo o intervalo de potenciais entre o potencial de circuito aberto e 1,0 V.

Foi observado para a pirita que para $E_{\lambda a} \leq 0,8$ V os eletrodos formam maior quantidade de enxofre do que de sulfato [12]. A figura 3.29 mostra a variação das quantidades de produto de oxidação obtidas, fazendo-se $E_{\lambda a} = 0,7$ V, em função da composição dos eletrodos. O valor do potencial de corte anódico foi escolhido com a finalidade de minimizar a interferência de compostos solúveis de arsênio. Ao contrário do observado nas misturas pirita/pirrotita, os eletrodos pirita/arsenopirita geram menor quantidade de enxofre para todas as composições. Entretanto, existe uma composição em que a produção de enxofre é máxima e a de sulfato mínima (60% de arsenopirita) (Fig. 3.29a).

Fig. 3.29. Variação das quantidades relativas de (*) SO_4^{2-} , (o) S e (+) Fe(OH)_3 em função da composição dos eletrodos; (a) $E = 0,7$ V e (b) $E = 1,0$ V.

A figura 3.29b mostra a variação das quantidades de produto de oxidação obtidas, para $E_{\lambda a} = 1,0$ V, em função da composição dos eletrodos. Pode-se observar que a quantidade de sulfato gerada é sempre

maior que a de enxofre. Este comportamento se repete para $1,0 \text{ V} < E_{\lambda a} < 1,4 \text{ V}$. Desta forma, pode ser sugerido que para potenciais de corte anódico maiores que $0,7 \text{ V}$ a oxidação de eletrodos contendo arsenopirita depende, predominantemente, do potencial aplicado.

O hidróxido de ferro gerado é praticamente constante em relação ao aumento da quantidade de arsenopirita presente nos eletrodos (Fig. 3.29).

As quantidades relativas de As_2S_3 calculadas nos eletrodos pirita/arsenopirita, para $E_{\lambda a} > 0,85 \text{ V}$, não dependem do potencial de corte anódico. Obtém-se para cada potencial valores próximos de $(0,2 \pm 0,1)\%$, independente do tipo de eletrodo. Este valor é o mesmo encontrado para a arsenopirita pura.

Comparando-se os dados obtidos dos eletrodos mistos de pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita em relação às porcentagens de produto obtido observa-se que os eletrodos que contém arsenopirita geram menor quantidade de enxofre e de hidróxido de ferro que os constituídos de pirrotita, independentemente do potencial de corte anódico utilizado. A maior porcentagem de sulfato produzida pelos eletrodos pirita/arsenopirita é aparente, pois os valores obtidos incluem quantidades de arsênio oxidado. Entretanto, as curvas das figuras 3.24 e 3.29 mostram uma composição em que a produção de enxofre é máxima, indicando que a oxidação a sulfato, utilizando-se um eletrodo contendo 60% de pirrotita ou de arsenopirita, é desfavorecida.

Em resumo, os dados obtidos mostram que, em potenciais próximos de E_{ca} , as reações que produzem enxofre e Fe(III) predominam (Figs. 3.30 a 3.33). Acima de $0,8 \text{ V}$, tem início a oxidação de S e/ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gerando sulfato para os três eletrodos, além da oxidação do As_2S_3 nos eletrodos que contém arsenopirita (Figs. 3.34 e 3.35).

Fig.3.30. Variação da % Fe(OH)_3 com o potencial de corte anódico dos eletrodos pirita/arsenopirita e com a porcentagem de arsenopirita.

Fig.3.31. Variação da % Fe(OH)_3 com o potencial de corte anódico dos eletrodos pirita/pirrotita e com a porcentagem de pirrotita.

Fig.3.32. Variação da % S com o potencial de corte anódico dos eletrodos pirita/arsenopirita e com a porcentagem de arsenopirita.

Fig.3.33. Variação da % S com o potencial de corte anódico dos eletrodos pirita/pirrotita e com a porcentagem de pirrotita.

Fig. 3.34. Variação da % SO_4^{2-} com o potencial de corte anódico dos eletrodos pirita/arsenopirita e com a porcentagem de arsenopirita.

Fig. 3.35. Variação da % SO_4^{2-} com o potencial de corte anódico dos eletrodos pirita/pirrotita e com a porcentagem de pirrotita.

Durante a oxidação da pirita, pode-se considerar que o número total de elétrons passa de 3 para 15, numa estreita faixa de potenciais (entre 0,5 e 0,8 V, Fig. 3.1). Esta transição não é instantânea e indica que uma série de polissulfetos pode estar sendo formada neste intervalo [168]. Os eletrodos construídos com combinações de pirita-arsenopirita apresentam comportamento semelhante. Quando se utiliza misturas que contém pirrotita, o intervalo de transição se desloca para potenciais mais positivos, entre 0,8 e 1,0 V, indicando que a presença de pirrotita na superfície desfavorece a produção de sulfato em potenciais menores que 0,8 V (Fig. 3.35).

Os dados obtidos mostram que a dissolução dos minerais é lenta, especialmente a da pirita e da arsenopirita, para potenciais menores que 0,8 V, que é um potencial mais alto que o esperado termodinamicamente [156]. O caráter nobre da pirita e da arsenopirita indica que a seqüência de reações que ocorrem na oxidação é constituída de várias etapas com baixas correntes de troca. Desta forma, é necessário aplicar um potencial mais positivo que o previsto termodinamicamente para aumentar a velocidade de reação.

3.3. Verificação dos fatores que afetam a relação $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$

3.3.1. Interações galvânicas

Um dos fatores que podem afetar a oxidação é a interação galvânica entre os minerais. O resultado destas interações é a mudança da velocidade das reações parciais que ocorrem na superfície de cada mineral. A figura 3.36 mostra um modelo esquemático que representa a possível célula galvânica desenvolvida entre a pirita e a pirrotita. A polaridade e a direção do fluxo de corrente galvânica entre os grãos é determinada pelo valor dos potenciais de circuito aberto dos minerais. O mineral que tem maior potencial de circuito aberto (pirita, $E_{\text{ca}} = 0,362 \text{ V}$) é o catodo do par galvânico. Uma camada de óxido/hidróxido seria formada na superfície da pirita, protegendo catodicamente o mineral [47].

A pirrotita, com menor potencial de circuito aberto ($E_{ca} = 0,112 \text{ V}$), é oxidada formando enxofre elementar e íons Fe^{2+} . Desta forma, misturas piritita/pirrotita devem gerar mais enxofre e menos sulfato.

Fig. 3.36. Modelo de célula galvânica entre a piritita e a pirrotita.

A formação de uma pilha entre os grãos poderia explicar porque se obtém menos sulfato e mais enxofre dos eletrodos mistos em relação aos eletrodos construídos com minerais isolados, já que a corrosão da pirrotita deveria ser favorecida em detrimento da oxidação da piritita. Desta forma, decidiu-se investigar se a pilha formada influencia o processo de oxidação para $E < 0,8 \text{ V}$.

Para verificar esta possibilidade foram efetuados ensaios para determinar se os eletrodos apresentam comportamento reversível, nas condições experimentais empregadas. Aplicou-se gradativamente um potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de piritita no intervalo de potenciais utilizado nos ensaios potenciodinâmicos. Foram registradas curvas fazendo-se: **(a1)** piritita como eletrodo de trabalho versus Ag/AgCl como eletrodo de referência e **(a2)** Ag/AgCl como eletrodo de trabalho versus piritita como eletrodo de referência. A variação da corrente em função do potencial aplicado, nos dois casos, deve obedecer à 1ª Lei de Ohm, caso a piritita apresente comportamento reversível.

Fig.3.37. Variação da corrente em função do potencial aplicado:

(a1) eletrodo de trabalho de pirita e Ag/AgCl como eletrodo de referência;

(a2) eletrodo de trabalho de Ag/AgCl e pirita como eletrodo de referência;

(b1) eletrodo de trabalho de pirita e Ag/AgCl como eletrodo de referência na presença de 10^{-4} M de Fe^{3+} ;

(b2) eletrodo de trabalho de Ag/AgCl e pirita como eletrodo de referência na presença de 10^{-4} M de Fe^{3+} .

No intervalo de potenciais de 0,3 V a 0,8 V foi obtido o comportamento mais próximo possível de uma reta (Fig. 3.37a). Entretanto, a partir destes dados, não se pode dizer que neste intervalo ocorra uma reação reversível. O intervalo de potenciais corresponde à região onde ocorrem as reações $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e à região de formação de polissulfetos. Aumentando-se, gradativamente a concentração de Fe^{3+} na solução obteve-se uma relação linear, $I = f(E)$, para uma solução contendo 10^{-4} M de Fe^{3+} (Fig. 3.37b). Desta forma pode-se sugerir que a pirita tenha um comportamento reversível desde que a concentração de Fe(III) na solução ou na superfície do eletrodo seja superior a este valor. A diferença de potencial entre as retas **(b1)** e **(b2)** encontradas corresponde ao valor do potencial de circuito aberto do mineral. Portanto pode-se dizer que, a circuito aberto, a concentração de íons Fe(III) na interfase mineral/solução é da ordem de 10^{-4} M.

Os dados obtidos com o eletrodo de pirrotita são semelhantes (Fig. 3.38) e indicam que sob estas condições os eletrodos apresentam comportamento reversível e podem, portanto, formar uma pilha. A diferença de potencial entre as retas **(b1)** e **(b2)** encontradas corresponde ao valor do potencial de circuito aberto da pirrotita.

Fig.3.38. Variação da corrente em função do potencial aplicado:

- (a1)** eletrodo de trabalho de pirrotita e Ag/AgCl como eletrodo de referência;
- (a2)** eletrodo de trabalho de Ag/AgCl e pirrotita como eletrodo de referência;
- (b1)** eletrodo de trabalho de pirrotita e Ag/AgCl como eletrodo de referência na presença de 10^{-4} M de Fe^{3+} ;
- (b2)** eletrodo de trabalho de Ag/AgCl e pirrotita como eletrodo de referência na presença de 10^{-4} M de Fe^{3+} .

Em vista dos dados obtidos, pode-se supor que, desde que a concentração de íons férricos nas vizinhanças do eletrodo seja maior que 10^{-4} M, correntes galvânicas podem interferir na oxidação dos eletrodos combinados no intervalo de potenciais entre o potencial de circuito aberto e 0,8 V.

Para verificar esta possibilidade, foram construídos dois eletrodos contendo: o primeiro 2 mg de pirita e o segundo 3 mg de pirrotita. Estes eletrodos, curtocircuitados externamente, corresponderiam a um eletrodo misto de composição 40% pirita / 60% pirrotita. Feito o voltamograma, não se observou o aumento da quantidade relativa de enxofre e

diminuição da porcentagem de sulfato esperados de um eletrodo misto com a mesma composição. Construiu-se um terceiro eletrodo, com as mesmas quantidades, mas sem que os componentes da mistura fossem homogeneizados de acordo com o esquema abaixo.

Fig.3.39. Esquema do eletrodo construído sem a homogeneização dos minerais constituintes.

A comparação entre as quantidades obtidas de enxofre e sulfato entre o eletrodo curtocircuitado externamente e os eletrodos mistos contendo 60% de pirrotita é mostrada na tabela 3.3.

Os eletrodos em que a distância entre os grãos é menor têm comportamento semelhante em relação à quantidade de produto gerada; entretanto, o eletrodo curtocircuitado externamente não produz a quantidade de enxofre esperada. Desta forma pode-se sugerir que o aumento da %S nos eletrodos não é consequência do contato elétrico entre os grãos. A relação Q_a/Q_c confirma que o eletrodo curtocircuitado externamente apresenta comportamento diverso.

Tab.3.3. Variação do quociente Q_a/Q_c e das quantidades relativas de produtos formados em função do tipo de eletrodo utilizado.

eletrodo	Q_a/Q_c	% S	% SO_4^{2-}	% $Fe(OH)_3$
curtocircuitado externamente	1,70	52	41	7
60%pirrotita/40%pirita homogeneizado	1,21	74	17	8
60%pirrotita/40%pirita (Fig. 3.39)	1,29	76	22	7

Considerando os dados obtidos nos ensaios descritos acima, pode-se sugerir que ocorre formação de pilha entre os grãos em contato. Entretanto, não se pode afirmar que a formação de um par galvânico pirita/pirrotita pode favorecer a formação de enxofre nos eletrodos no intervalo de potenciais entre o potencial de circuito aberto e 0,8 V.

3.3.2. Comparação entre as estruturas cristalinas dos minerais

A pirita apresenta estrutura isométrica (Fig.3.40a). Cada átomo de enxofre é ligado, de um lado a três átomos de ferro e de outro a um de enxofre. A distância S-S é de 2,1 Å, menor que o dobro do diâmetro de um átomo de enxofre (3,5 Å) indicando que a ligação entre eles é covalente. A distância entre os átomos de ferro e enxofre é de 2,26 Å. Os grupos S_2^{2-} encontram-se no mesmo plano que os átomos de ferro [169].

A arsenopirita tem estrutura cristalina ortorrômbica semelhante à da marcassita, exceto que um enxofre do grupo S_2^{2-} é substituído por um átomo de arsênio [169] (Fig. 3.40b). Na presença dos grupos $(As-S)^{2-}$ deve-se considerar que a oxidação da arsenopirita pode ocorrer de forma similar à da pirita. A formação de SO_4^{2-} é acompanhada da formação de compostos solúveis de arsênio. Cada grupo $(As-S)^{2-}$ é também ligado a

três átomos de ferro. Entretanto, neste caso, os grupos $(\text{As-S})^{2-}$ se localizam entre os átomos de ferro e a distância entre o ferro e o enxofre é de 2,66 Å. A distância S-S é de 2,21 Å.

Fig. 3.40. Representação da estrutura cristalina dos minerais: (a) pirita, (b) arsenopirita e (c) pirrotita.

Já a estrutura cristalina da pirrotita é hexagonal e cada átomo de enxofre está ligado a seis átomos de ferro, que formam um hexágono (Fig. 3.40c). Não há ligações S-S [170]. A distância F-S é de 2,43 Å [169].

Comparando-se os minerais que apresentam grupos S_2^{2-} e $(\text{As-S})^{2-}$, pode-se sugerir que a diferença de comportamento entre eles possa ser esclarecida pelo mecanismo proposto por Mishra e Osseo-Asare [13]. A produção de sulfato dependeria da eletroadsorção e acomodação dos grupos OH^- na superfície do mineral. Desta forma pode-se sugerir que os sítios $(\text{As-S})^{2-}$ estão localizados em posição desfavorável para que o rearranjo dos íons OH^- ocorra e que a distribuição dos átomos de ferro e enxofre na estrutura ortorrômbica prejudique a produção de sulfato.

O mesmo raciocínio não pode ser usado para explicar as reações da pirrotita visto que sua estrutura cristalina não apresenta grupos de enxofre. Segundo Buckley e Woods [68,69], a oxidação da pirrotita ocorre via uma série de sulfetos, deficientes em ferro, que se decompõem formando enxofre elementar/intermediários. Nos eletrodos pirita/pirrotita, para potenciais menores que 0,8 V, o tipo de oxidação previsto para a pirrotita prevalece sobre aquele esperado para a pirita. Desta forma pode-

se presumir que a corrosão da pirrotita é favorecida por um fator extrínseco à sua estrutura cristalina.

Em vista das considerações acima pode-se supor que as estruturas cristalinas da pirrotita e da arsenopirita desfavorecem a produção de sulfato.

3.3.3. medições de pH

Foram realizadas medições do pH de soluções de pirita, pirrotita e das misturas pirita/pirrotita em água. Os resultados são mostrados na tabela 3.4.

Tab. 3.4. Valores de pH de soluções aquosas contendo os minerais que constituem os eletrodos de trabalho (5 g de mineral em 25 ml de água, pH medido após 1 minuto).

mineral	pH
pirita	4,0
20% pirrotita / 80% pirita	4,0
40% pirrotita / 60% pirita	4,0
60% pirrotita / 40% pirita	4,0
80% pirrotita / 20% pirita	4,5
pirrotita	4.5
20% arsenopirita / 80% pirita	4,0
40% arsenopirita / 60% pirita	4,0
60% arsenopirita / 40% pirita	4,1
80% arsenopirita / 20% pirita	4,2
arsenopirita	4.2

Observa-se na tabela 3.4 que a presença da pirita na mistura dos minerais, até o valor de 60%, pode abaixar o pH local. Considerando as reações 1.3 a 1.7 se observa que a dissolução da pirita provoca um

aumento na quantidade de íons H^+ nas vizinhanças do eletrodo. Por outro lado, Johnston e Mcamish [171] relataram que a decomposição do tiosulfato (reação 1.8) é extremamente sensível a mudanças de pH e temperatura. A cinética de formação do enxofre é de primeira ordem com relação à concentração de H^+ , de acordo com:

$$\frac{d[S]}{dt} = k [H^+] [S_2O_3^{2-}]^2 \quad (3.19)$$

Avaliando os resultados obtidos com os eletrodos pirita/pirrotita (Fig.3.24) em função dos valores mostrados na tabela 3.4, pode-se sugerir que na região (I), quando se utiliza eletrodos com mais de 40% de pirita ocorre uma diminuição do pH local (tab.3.4) e a decomposição do tiosulfato é favorecida (reação (1.8)). Obtém-se, desta forma mais enxofre e menos sulfato. Na região (II), no eletrodo que contém 80% de pirrotita ocorre um aumento do pH local (tab. 3.4) que inibe a decomposição do tiosulfato (reação (1.8)). Para quantidades de pirita menores que 40%, o aumento do pH da superfície pode, também, promover a oxidação do enxofre, formando espécies oxissulfuradas. Estes fatores causam uma diminuição na quantidade de enxofre obtida.

Além disto, quando a quantidade de pirrotita é superior a 60%, observa-se um pequeno aumento na quantidade de hidróxido de ferro formado (Fig. 3.24). Segundo Hamilton e Woods [7], os óxidos/hidróxidos de ferro formados inibem significativamente a oxidação da pirrotita. O aumento do filme de $Fe(OH)_3$ aumentaria a resistência à transferência de carga durante o processo de oxidação.

Considerando os eletrodos pirita/arsenopirita (Fig. 3.29) se observa estes eletrodos, mesmo quando isolados, produzem mais sulfato que enxofre. A mistura dos minerais não deve favorecer a produção de enxofre. Entretanto, se observa na tabela 3.4 que quantidades maiores que 40% de pirita podem acidificar as vizinhanças do eletrodo. Desta forma, o máximo observado na figura 3.29 pode ser associado à variação do pH local.

3.4. Medidas de capacitância

Para interpretar o processo de dissolução dos minerais em estudo foi necessário determinar as propriedades elétricas dos eletrodos de trabalho: potencial de bandas planas (E_{bp}) e concentração de portadores de carga (N_c).

A figura 3.41 mostra os valores de capacitância medidos para os eletrodos construídos com cristais de pirita, pirrotita e arsenopirita em função do potencial. Inicialmente, a capacitância cai rapidamente, entre o potencial de circuito aberto (E_{ca}) e 0,4 V. O intervalo de potenciais onde se verifica esta queda brusca é muito pequeno e corresponde no voltamograma à formação de uma monocamada de óxido/hidróxido que é reduzida no pico C_1 (ver seção 3.1.1.). Os defeitos estequiométricos (vacância de ânions, excesso de íons metálicos) que aparecem durante a formação do óxido/hidróxido atuam como doadores de elétrons, causando um comportamento tipo n na superfície dos eletrodos [172,173].

Fig. 3.41. Curvas de capacitância em função do potencial dos eletrodos de grão de pirita (■), pirrotita (●) e arsenopirita (▲).

Para $E > 0,4$ V, observa-se uma região em que a capacitância cai mais lentamente já que os portadores majoritários, isto é os elétrons, vão para a superfície da banda de condução e a região de carga espacial fica

cheia de buracos, supridos pelos íons Fe^{2+} . O excesso de carga positiva adquirida pelo sólido é distribuído em um estreito volume do semiconductor, chamado região de carga espacial, essa região carregada é análoga à camada difusa da fase aquosa. Em resposta à distribuição de carga, um campo elétrico se desenvolve na região de carga espacial. No equilíbrio o gradiente de potencial resultante é tal que se opõe à transferência de elétrons do sólido para a fase aquosa e facilita o efeito oposto, isto é, o movimento de elétrons da região de carga espacial para o interior do semiconductor.

O modelo de Mott-Schottky descreve a relação $C^{-2} = f(E)$ como [174]:

$$C^{-2} = (2 / e \varepsilon \varepsilon_0 N_c) (E_{bp} + kT / e) + (2 / e \varepsilon \varepsilon_0 N_c) E \quad (3.20)$$

onde e é a carga do elétron, k a constante de Boltzmann, T a temperatura termodinâmica, ε a constante dielétrica do mineral, ε_0 a permissividade no vácuo, N_c é a concentração de portadores do semiconductor e E_{bp} o potencial de bandas planas. A equação (3.20) considera constantes ε e N_c na região de carga espacial do semiconductor e que N_c é muito menor que a concentração de íons na camada externa do plano de Helmholtz. Esta condição é equivalente a considerar que a capacitância na região de carga espacial, C_s , praticamente coincide com a capacitância medida C já que $C_s \ll C_H$. A capacitância da camada de Helmholtz, C_H , é considerada constante.

$$1/C_s + 1/C_H = 1 / C \cong 1 / C_s \quad (3.21)$$

Nas curvas da figura 3.42 pode-se observar que para $E_{ca} < E < 0,4 \text{ V}$ e para $0,4 \text{ V} < E < 0,85 \text{ V}$ há uma relação linear entre C^{-2} e o potencial que obedecem à equação de Mott-Schottky. Isto implica que, nos intervalos de potencial considerados, os elétrons estão em equilíbrio na região de carga espacial e a capacitância dos estados superficiais é

muito menor que a capacitância da região de carga espacial. Para a pirita e a arsenopirita, com o aumento de potencial a região de carga espacial fica cheia de buracos que vão controlar a velocidade de oxidação. Na curva da pirrotita se observa que a coeficiente angular é menor, o que indica que a região de carga espacial pode ter elétrons presos em armadilhas ou que o número de portadores de carga é muito maior. Com o aumento do potencial os elétrons se desprendem e C^{-2} aumenta menos em relação aos outros dois minerais.

Fig. 3.42. Curvas Mott-Shotky dos eletrodos de grão de pirita (■), pirrotita (●) e arsenopirita (▲).

Para potenciais maiores que 0,85 V se observa o coeficiente angular das retas diminui. A literatura indica duas possibilidades para esta mudança no coeficiente linear: (i) a densidade de doadores varia na região espaço carga [174] e (ii) existem níveis de doadores mais profundos, no interior do semiconductor, que não estão ionizados [175,176]. De acordo com Pleskov [177], a ocupação destes níveis mais profundos pode mudar aumentando a deformação das bandas. Admitindo que há apenas um nível discreto de energia com uma densidade adicional de doadores N_c' , o autor sugere uma equação tipo Mott-Schottky que inclui dois segmentos. No primeiro segmento, o coeficiente angular é determinado pela quantidade

de doadores próximos à superfície e no segundo segmento o coeficiente angular é determinado pela soma de ambos os níveis. A mudança observada na figura 3.42 deve ser devida à contribuição de níveis de doadores no interior do semiconductor, já que uma variação da densidade de doadores não implica, necessariamente, em uma relação linear como a registrada.

Para confirmar se a barreira formada no trecho correspondente a $E_{ca} < E < 0,4 \text{ V}$ se deve à presença de óxidos e/ou defeitos na superfície, decidiu-se analisar os dois segmentos lineares em relação à equação (3.20) no caso da pirita, que já tem valores de potencial de bandas planas e número de portadores estabelecidos em meio de ácido acético/acetato de sódio na literatura [12].

Analisando-se a curva obtida do eletrodo de pirita para $E < 0,4 \text{ V}$, pode-se estimar o valor do potencial de bandas planas extrapolando-se a curva para $C^{-2} = 0$, obtendo-se, desta forma o valor de $E_{bp} = 0,102 \text{ V}$. O coeficiente angular, dC^{-2}/dE é igual a $2/e \varepsilon \varepsilon_0 N_c$. Sabendo-se que $\varepsilon \varepsilon_0 = 10 \times 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ C V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [178] obtém-se $N_c = 2,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. O valor de N_c obtido é 10 vezes menor que os relatados na literatura [12,179], mas pode ser considerado aceitável. Entretanto, o potencial de bandas planas tende a coincidir com o potencial de óxido redução do eletrólito [179]. Neste caso, o potencial da solução pode estar relacionado ao potencial de óxido redução do ácido acético, $-0,28 \text{ V}$ [180], ou ao potencial de redução do H^+ ($E_T = -0,25 \text{ V}$), ambos próximos do valor de potencial de bandas planas da pirita relatado por Giannetti [12] no mesmo meio, $-0,20 \text{ V} \leq E_{bp} \leq 0,3 \text{ V}$. Desta forma, o valor de $E_{bp} = 0,102 \text{ V}$ não pode ser considerado satisfatório.

Para $0,4 \text{ V} < E < 0,85 \text{ V}$ obtém-se $E_{bp} = -0,204 \text{ V}$ e $N_c = 1,62 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. O valor de E_{bp} encontrado é próximo do relatado por Giannetti [12] e o valor calculado de N_c é semelhante aos relatados por Giannetti [12] e Tributsch e Bennet [179].

Os potenciais de bandas planas da pirrotita ($E_{bp} = -0,288 \text{ V}$) e da arsenopirita ($E_{bp} = -0,220 \text{ V}$) foram calculados no intervalo $0,4 \text{ V} < E < 0,85 \text{ V}$ (Fig. 3.43). Segundo a literatura o valor da constante dielétrica da pirrotita e da arsenopirita é maior que 81 [204]. Obtém-se,

desta forma, $N_c = 8,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para a pirrotita, que é próximo do valor de $\cong 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ relatado por Tributsch e Bennet [179] e $N_c = 3,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para a arsenopirita.

A figura 3.43 mostra as curvas Mott-Schottky obtidas para os eletrodos pirita/pirrotita. Observa-se que com o aumento da quantidade de pirrotita ocorre um aumento no valor da capacitância para cada potencial aplicado. Os eletrodos pirita/arsenopirita mostram um comportamento semelhante (Fig. 3.44).

Fig. 3.43. Variação do recíproco do quadrado da capacitância com o potencial para os eletrodos pirita/pirrotita, para quantidades de pirrotita: (●) 20%, (▲) 40%, (▼) 60% e (◆) 80%

Fig. 3.44. Variação do recíproco do quadrado da capacitância com o potencial para os eletrodos pirita/arsenopirita, para quantidades de arsenopirita: (□) 20%, (○) 40%, (Δ) 60% e (◻) 80%

A figura 3.45 mostra a variação do potencial de bandas planas em função da composição dos eletrodos. Observa-se que a presença da pirrotita e da arsenopirita causa um deslocamento do E_{bp} dos eletrodos no sentido dos potenciais mais negativos.

Fig. 3.45. Variação do potencial de bandas planas em função da composição dos eletrodos: (■) pirita/pirrotita e (●) pirita/arsenopirita.

Fig. 3.46. Variação da concentração de portadores de carga em função da composição dos eletrodos: (a) pirita/pirrotita e (b) pirita/arsenopirita; (—) valor esperado e (■, ●) valores experimentais.

Quando se trata do número de portadores de carga observa-se que o aumento da quantidade de pirrotita faz com que a concentração de elétrons na região de carga espacial aumente (Fig. 3.46a). Entretanto, a quantidade de elétrons estimada experimentalmente é menor que a esperada, se for considerada a contribuição de cada componente da mistura: $N_c (\text{mistura}) = \%FeS_2 \times N_c(FeS_2) + \% FeS \times N_c(FeS)$. As

combinações pirita-arsenopirita causam um decréscimo no número de portadores de carga dos eletrodos (Fig. 346b).

Estes fatos sugerem que a junção pirita-pirrotita faz com que o número de elétrons na superfície diminua, possivelmente devido a uma queda na condutividade causada pela diferença de potencial dos minerais na junção [174] ou ao aniquilamento de elétrons na superfície causado pelo contato dos dois minerais.

3.5. medidas fotoeletroquímicas

Sob iluminação, todas as amostras apresentaram fotoefeitos facilmente observados, apesar do comportamento quase metálico dos eletrodos no escuro. Fotocorrentes anódicas indicam um comportamento tipo-n, que já havia sido identificado nas curvas Mott-Schottky. Os ensaios foram realizados, inicialmente com o emprego de uma lâmpada de tungstênio de 250 W. Entretanto, a lâmpada de tungstênio de 250 W emite um espectro contínuo correspondente à temperatura do fio. Este tipo de fonte tem desvantagens já que a emissão na região do ultravioleta é pequena e a qualidade ótica do feixe é pobre, devido ao tamanho da fonte. Apesar das limitações da fonte de luz, os eletrodos apresentaram fotoefeitos e, para confirmar os resultados, os ensaios foram repetidos com a utilização de luz monocromática, variando-se o comprimento de onda (λ) na região UV-VIS, entre 200 nm e 800 nm.

O modelo de Gärtner foi utilizado para descrever o comportamento dos eletrodos sob incidência de luz [181]. Para aplicar o modelo, certas condições restritivas devem ser respeitadas. Se considera que todos os buracos fotogerados chegam à superfície do eletrodo e contribuem na fotocorrente obtida. Para que isto ocorra é necessário que: (i) a reação de eletrodo seja suficientemente rápida e (ii) o tempo para que os buracos fotogerados atravessem a região de carga espacial seja menor que o tempo de recombinação elétron/buraco. Deve ficar claro que este método proporciona somente uma estimativa visto que fatores, como a

recombinação e^-/h^+ , não podem ser controlados e que se admite que as etapas determinantes da reação são controladas pela fase sólida [182].

A equação (3.22) estabelecida por Gärtner [181] mostra uma dependência linear do potencial do eletrodo com o quadrado da intensidade da fotocorrente:

$$E - E_{bp} = (e N_c / 2 \epsilon \epsilon_0 e) (I_{ph} / \alpha J_0)^2 \quad (3.22)$$

onde I_{ph} é a fotocorrente definida pela diferença entre a corrente obtida sob iluminação e a corrente registrada na ausência de luz, E_{bp} é o potencial de bandas planas do semicondutor, N_c a concentração de portadores de carga, ϵ a constante dielétrica relativa do mineral, ϵ_0 a constante dielétrica do semicondutor no vácuo e α e J_0 representam o coeficiente de absorção e a intensidade da luz incidente na superfície do eletrodo, respectivamente.

A equação (3.22) permite estimar o valor do potencial de bandas planas, com base nas características das curvas $(I_{ph})^2$ em função do potencial, extrapolando-se para $(I_{ph})^2 = 0$.

3.5.1. pirita

A figura 3.47 mostra o fotovoltamograma (em vermelho) do eletrodo de pirita, obtido com a lâmpada de tungstênio e a figura 3.48 mostra os fotovoltamogramas do eletrodo de pirita para os comprimentos de onda assinalados. Durante a redução os fotoefeitos não são significativos. Durante a oxidação, a corrente sob influência da luz é maior que a corrente no escuro em todo o intervalo de potenciais. Durante a redução não são registrados fotoefeitos com exceção de um pequeno aumento da corrente de evolução de hidrogênio. O comportamento dos eletrodos sob incidência de luz monocromática é semelhante ao obtido com luz branca.

Fig. 3.47. Voltamograma (—) e fotovoltamograma (---) do eletrodo contendo 5 mg de pirita moída, granulometria menor que 210 μm .; $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,6 \text{ V}$, $E_f = E_{ca}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Fig. 3.48. Fotovoltamogramas do eletrodo contendo 5 mg de pirita moída, granulometria menor que 210 μm .; $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,6 \text{ V}$, $E_f = E_{ca}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Sendo (—) o voltamograma registrado na ausência de luz.

Durante a oxidação, a corrente sob influência da luz é maior que a corrente no escuro em todo o intervalo de potenciais e é possível

visualizar três regiões de potenciais. No primeiro intervalo (I), anteriormente relacionado à formação de óxidos/hidróxidos de ferro, pode-se sugerir que a fotocorrente é devida à formação de um filme anódico que cobre a superfície com uma camada de dimensões monomoleculares. Defeitos estequiométricos, que surgem durante a formação do filme, atuam como doadores de elétrons causando um comportamento tipo n na região (I). Na região (II), se observa que a fotocorrente aumenta mais lentamente. Mishra e Osseo-Asare [76] consideram que, neste intervalo de potenciais em que a fotocorrente é praticamente constante, ocorre a formação de estados superficiais responsáveis pelo armazenamento de carga. O excesso de carga positiva adquirida é distribuído na região de carga espacial. Jaegermann e Tributsch [79], por outro lado, interpretam esta fotocorrente como típica de um processo de formação de intermediário cuja oxidação é lenta e dependente do potencial. Com o aumento do potencial (região (III)) a fotocorrente reflete o mecanismo de formação de um intermediário e do produto final do processo de oxidação, respectivamente [79]. De fato, esta é a região de potenciais onde tem início a formação de sulfato.

Nas figuras 3.49 e 3.50 pode-se observar que para $E_{ca} < E < 0,45 \text{ V}$ e para $0,4 \text{ V} < E < 0,8 \text{ V}$ há uma relação linear entre $(I_{ph})^2$ e o potencial [181]. Entretanto, cabe ressaltar que, apesar da relação linear, o crescimento do filme (região(I)) depende da difusão e migração de íons na fase sólida. Os processos de eletrodo na região (II), que foi utilizada para calcular o potencial de bandas planas do mineral, devem ser mais sensíveis às propriedades eletrônicas do semiconductor. Para potenciais maiores que $0,8 \text{ V}$ (região (III)) se observa que a fotocorrente aumenta sensivelmente, estando associada à formação de espécies solúveis, SO_4^{2-} .

Extrapolando-se a curva da figura 3.49 e 3.50 para $(I_{ph})^2 = 0$ e $E < 0,4 \text{ V}$, estimou-se o valor do potencial de bandas planas: $E = 0,363 \text{ V}$ (para o eletrodo de cristal de pirita) e $E = 0,351 \text{ V}$ (para o eletrodo constituído por 5mg de mineral moído), com o emprego da lâmpada de tungstênio. Variando-se o comprimento de onda obtém-se $E = (0,33 \pm 0,05) \text{ V}$. Estes valores estão próximos do potencial de circuito

aberto do mineral e dos potenciais calculados na seção 3.4. Entretanto, não representam o potencial de bandas planas do mineral. Antonucci e colaboradores [183] verificaram que a presença de óxidos de ferro nos eletrodos de pirita causa um aumento no valor da energia de banda proibida do mineral. Desta forma, pode-se sugerir que ocorra, também, um deslocamento do potencial de bandas planas devido ao caráter misto da superfície.

No intervalo de potenciais entre 0,45 V e 0,8 V (Fig. 3.49) obtém-se $E_{bp} = -0,143$ V (para o eletrodo de cristal de pirita) e $E_{bp} = -0,128$ V (para o eletrodo constituído por 5mg de mineral moído). Variando-se o comprimento de onda (Fig. 3.50) obtém-se, $E_{bp} = -(0,15 \pm 0,05)$ V, que é próximo do obtido pelas medidas de capacitância e dos relatados pela literatura: $-0,20 \text{ V} \leq E_{bp} \leq 0,3 \text{ V}$, no mesmo eletrólito [12,179].

Fig. 3.49. Curva $(I_{ph})^2$ em função do potencial do eletrodo contendo 5 mg de pirita moída, granulometria menor que $210 \mu\text{m}$.

Fig. 3.50. Curvas $(I_{ph})^2$ em função do potencial do eletrodo contendo 5 mg de pirita moída, granulometria menor que $210 \mu m$.

3.5.2. pirrotita

A figura 3.51 mostra o fotovoltamograma (em vermelho) do eletrodo de pirrotita obtido com a lâmpada de tungstênio. Os fotovoltamogramas obtidos com variação do comprimento de onda são mostrados na figura 3.52. Observa-se um ligeiro aumento nas correntes dos picos de redução. Este aumento é também verificado quando se ilumina o eletrodo somente durante a varredura anódica o que indica que é devido a um aumento na quantidade dos produtos de oxidação e não a efeitos da luz.

Durante a oxidação, se observa que os fotoefeitos no eletrodo de pirrotita são menores que os observados para a pirita. A pirrotita apresenta um número de portadores de carga maior que a pirita, desta forma é possível considerar que a contribuição de buracos fotogerados na corrente total deve ser menor.

Fig. 3.51. Voltamograma (—) e fotovoltamograma (---) do eletrodo contendo 5 mg de pirrotita moída, granulometria menor que 210 μm .; $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,5 \text{ V}$, $E_f = E_{ca}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Fig. 3.52. Fotovoltamogramas do eletrodo contendo 5 mg de pirrotita moída, granulometria menor que 210 μm .; $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,5 \text{ V}$, $E_f = E_{ca}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Sendo (—) o voltamograma registrado na ausência de luz.

Se observa, na figura 3.51, que no intervalo (I), pequenas fotocorrentes são registradas, porém a curva $(I_{ph}) = f(E)$ não é linear.

Pode-se sugerir que a fotocorrente seja resultado da contribuição dos buracos fotogerados na reação de formação de óxidos/hidróxidos de ferro e, também, na decomposição do FeS que ocorre no mesmo intervalo de potenciais. Na região (II), se observa que a fotocorrente aumenta gradativamente em função do aumento de potencial, possivelmente devido às propriedades eletrônicas da fase sólida. Em potenciais mais positivos (região (III)) a fotocorrente aumenta até atingir um valor constante para $E > 0,9$ V.

Analisando-se as curvas obtidas com o eletrodo de pirrotita (Figs. 3.53 e 3.54) para $0,4 \text{ V} < E < 0,8 \text{ V}$, pode-se estimar o valor do potencial de bandas planas do mineral: $E_{bp} = -0,28 \text{ V}$ (para o eletrodo de cristal de pirrotita) e $E_{bp} = -0,27 \text{ V}$ (para o eletrodo constituído por 5 mg de mineral moído) para a lâmpada de tungstênio. Com os dados mostrados na figura 3.54, obtém-se, $E_{bp} = -(0,26 \pm 0,05)$.

Fig. 3.53. Curva $(I_{ph})^2$ em função do potencial do eletrodo contendo 5 mg de pirrotita moída, granulometria menor que $210 \mu\text{m}$.

Fig. 3.54. Curvas $(I_{ph})^2$ em função do potencial do eletrodo contendo 5 mg de pirrotita moída, granulometria menor de $210 \mu m$.

3.5.3. arsenopirita

A figura 3.55 mostra o fotovoltamograma (em vermelho) do eletrodo de arsenopirita. A figura 3.56 mostra os fotovoltamogramas do eletrodo de arsenopirita com variação do comprimento de onda da luz incidente. Para maior clareza, as fotocorrentes anódicas são mostradas no detalhe da figura. Não são registrados fotoefeitos apreciáveis durante a redução. Na oxidação, a fotocorrente é maior que a corrente no escuro em todo o intervalo de potenciais e os fotoefeitos são da mesma ordem de grandeza dos observados para o eletrodo de pirita. O intervalo (I) pode ser relacionado à formação de óxidos/hidróxidos de ferro. Na região (II), a fotocorrente pode ser associada à formação de estados superficiais responsáveis pela armazenagem de carga e com o aumento do potencial (região (III)), a fotocorrente reflete o mecanismo de formação de sulfato e da oxidação dos compostos de arsênio.

Fig. 3.55. Voltamograma (—) e fotovoltamograma (---) do eletrodo contendo 5 mg de arsenopirita moída, granulometria menor que $210 \mu\text{m}$.; $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,5 \text{ V}$, $E_f = E_{ca}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Fig. 3.56. Fotovoltamogramas do eletrodo contendo 5 mg de arsenopirita moída, granulometria menor que $210 \mu\text{m}$.; $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,5 \text{ V}$, $E_f = E_{ca}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Sendo (—) o voltamograma registrado na ausência de luz.

Nas figuras 3.57 e 3.58 pode-se observar que para $E_{ca} < E < 0,5$ V e para $0,5$ V $< E < 0,8$ V as relações entre $(I_{ph})^2$ e o potencial são lineares e obedecem à equação de Gärtner. Extrapolando-se a curva da figura 3.57 para $(I_{ph})^2 = 0$ e $E < 0,5$ V, estimou-se o valor do potencial: $E = 0,31$ V (para o eletrodo de cristal de arsenopirita) e $E = 0,30$ V (para o eletrodo constituído por 5 mg de mineral moído). Da extrapolação da curva da figura 3.58 para $(I_{ph})^2 = 0$ e $E < 0,5$ V, obtém-se o valor do potencial: $E = (0,33 + 0,05)$ V. Estes valores estão próximos do potencial de circuito aberto do mineral e indicam que, neste intervalo de potenciais o comportamento do eletrodo é controlado pela reação de oxidação Fe^{2+}/Fe^{3+} .

No intervalo de potenciais entre 0,5 V e 0,8 V (Fig. 3.57) obtém-se $E_{bp} = -0,212$ V (para o eletrodo de cristal de arsenopirita) e $E_{bp} = -0,192$ V (para o eletrodo constituído por 5 mg de mineral moído) com o emprego da lâmpada de tungstênio. Variando-se o comprimento de onda, $E_{bp} = -(0,19 \pm 0,05)$ V é obtido (Fig. 3.58). Os valores são próximos dos obtidos pelas medidas de capacitância.

Fig. 3.57. Curva $(I_{ph})^2$ em função do potencial do eletrodo contendo 5 mg de arsenopirita moída, granulometria menor que $210 \mu\text{m}$.

Fig. 3.58. Curvas $(I_{ph})^2$ em função do potencial do eletrodo contendo 5 mg de arsenopirita moída, granulometria menor que $210 \mu\text{m}$. Detalhe $E_{ca} < E < 0,8 \text{ V}$.

3.5.4. Eletrodos pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita

As figuras 3.59 e 3.60 mostram os fotovoltamogramas (linha pontilhada) obtidos para os eletrodos construídos com 60% pirrotita/40% pirita e 60% arsenopirita/40% pirita, obtidos com a lâmpada de tungstênio e com a variação do comprimento de onda, respectivamente. Se observa nas figuras 3.59a e 3.60a a presença de fotoefeitos na região anódica do eletrodo pirita/pirrotita. Como a fotocorrente registrada para o eletrodo de pirrotita isolado era muito menor que a registrada para a pirita, pode-se associar o fotoefeito observado no eletrodo misto à presença de pirita. No caso dos eletrodos pirita/arsenopirita, se nota um aumento de aproximadamente 10% na ordem de grandeza dos fotoefeitos, em relação ao eletrodo de pirita (Figs. 3.59b e 3.60b). Desta forma, pode-se sugerir que a presença de arsenopirita causa um pequeno aumento na fotocorrente observada.

Fig. 3.59. Voltamograma (—) e fotovoltamograma (---) dos eletrodos contendo 5 mg de mineral moído, granulometria menor que $210 \mu\text{m}$.; $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,5 \text{ V}$, $E_f = E_{ca}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$: (a) 60%pirrotita/40%pirita e (b) 60% arsenopirita/40% pirita.

Fig. 3.60. Fotovoltamogramas (---) dos eletrodos contendo 5 mg de mineral moído, granulometria menor que $210 \mu\text{m}$.; $E_i = E_{ca}$, $E_{\lambda a} = 0,922 \text{ V}$, $E_{\lambda c} = -0,5 \text{ V}$, $E_f = E_{ca}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

(a) 60%pirrotita/40%pirita e (b) 60% arsenopirita/40% pirita.

(—) voltamogramas registrados na ausência de luz,

Sob iluminação, o potencial de circuito aberto dos eletrodos se desloca para valores mais positivos, devido às interações entre os grãos em contato. Considerando o par pirita/pyrrhotite, pode-se explicar o efeito com base na teoria de bandas. A estrutura eletrônica do eletrodo de pirrotita é representada pela banda de valência, associada aos ânions S^{2-} .

A banda de condução é associada aos cátions Fe^{2+} e separada da banda de valência pela energia de banda proibida (Fig. 3.61a). Quando a superfície da pirrotita é iluminada com luz de energia maior que a de banda proibida, ocorre a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, de onde são transferidos para o circuito externo (Fig. 3.61b). Os dois buracos deixados na banda de valência reagem com o S^{2-} na superfície do eletrodo e, ao mesmo tempo um íon de ferro deixa a estrutura cristalina e vai para a solução (Fig. 3.61c).

Fig. 3.61. Etapas da dissolução da pirrotita sob iluminação.

Nos eletrodos pirita/arsenopirita o deslocamento do potencial de circuito aberto é menor; entretanto, observou-se que a iluminação aumenta a dissolução anódica da arsenopirita, portanto pode concluir que as propriedades semicondutoras influem nas interações galvânicas entre os minerais.

As figuras 3.62 e 3.63 mostram a variação do quadrado da fotocorrente em função do potencial dos eletrodos mistos, para $0,4 \text{ V} < E < 0,85 \text{ V}$. Observa-se que, com o aumento da porcentagem de pirrotita ocorre uma diminuição na fotocorrente registrada (Fig. 3.62a e 3.63a). Já a adição de arsenopirita, provoca um aumento nos fotoefeitos

observados (Fig. 3.62b e 3.62b). A variação da fotocorrente em função do potencial, nos dois casos, é linear e utilizando-se o modelo de Gärtner pode-se comparar os potenciais de bandas planas obtidos sob influência da luz com os estimados a partir das medidas de capacitância (Fig. 3.64). A incidência de luz desloca os potenciais de bandas planas dos eletrodos para valores mais positivos, e observou-se que quanto menor o comprimento de onda mais os valores de E_{bp} obtidos se aproximam daqueles medidos no escuro.

Fig. 3.62. Curva $(I_{ph})^2$ em função do potencial do eletrodo de pirita moída, granulometria menor que $210\ \mu\text{m}$, contendo:

(a) pirrotita: (■) 20%, (▼) 40%, (▲) 60% e (●) 80%;

(b) arsenopirita: (○) 20%, (Δ) 40%, (▽) 60% e (□) 80%.

Fig. 3.63. Curvas $(I_{ph})^2$ em função do potencial do eletrodo de pirita moída para $\lambda = 200\ \text{nm}$, granulometria menor que $210\ \mu\text{m}$, contendo:

(a) pirrotita: (■) 20%, (▼) 40%, (▲) 60% e (●) 80%;

(b) arsenopirita: (○) 20%, (Δ) 40%, (▽) 60% e (□) 80%.

A figura 3.64 mostra a variação do potencial de bandas planas em função da composição dos eletrodos na presença e na ausência de luz. A presença da pirrotita e da arsenopirita causa um deslocamento do E_{bp} dos eletrodos no sentido dos potenciais mais negativos, tanto no escuro como sob iluminação e a incidência de luz desloca os potenciais de bandas planas para valores mais positivos. A literatura relata que o potencial de bandas planas varia com o pH e com a natureza do par redox presente na solução, devido à formação de óxidos e/ou espécies adsorvidas na superfície dos semicondutores [2,184]; desta forma é coerente supor que a exposição à luz também favoreça estes processos provocando o deslocamento do potencial. Entretanto deve-se lembrar que foram utilizadas técnicas diferentes para determinar o potencial de bandas planas dos minerais na ausência e na presença da luz e desta forma será necessário repetir as medidas de capacitância, sob iluminação, para confirmar se o deslocamento é devido à luz ou ao método utilizado.

Fig. 3.64. Variação do potencial de bandas planas em função da composição dos eletrodos: (■) pirita/pirrotita e (●) pirita/arsenopirita na ausência de luz e (□) pirita/pirrotita e (○) pirita/arsenopirita sob iluminação.

3.6. determinação da energia de banda proibida dos minerais

Variando-se o comprimento de onda (λ) pode-se, também determinar o valor da energia de banda proibida dos minerais. Considera-se que, a luz com comprimento de onda menor que aquele que corresponde à energia de banda proibida (λ_{bg}) é absorvida pelo semiconductor gerando portadores de carga enquanto que a luz com comprimento de onda maior que λ_{bg} passa através do semiconductor. A energia de banda proibida determina, desta forma, as condições de absorção de fótons pelo semiconductor. O coeficiente de absorção é definido por [185] :

$$\alpha = A(h\nu - E_{bg})^{m/2} / h\nu \quad (3.26)$$

onde ν é a frequência da luz incidente, e o valor do expoente m diferencia o tipo de transição de elétrons que ocorre no semiconductor. Para $m = 1$, ocorre uma transição direta em que um fóton com energia igual à energia de banda proibida é absorvido resultando na criação de um par elétron/buraco. Para $m = 4$, o processo de absorção ocorre de forma indireta, mediante a participação de uma terceira partícula que pode ser uma impureza ou defeito da rede cristalina.

Quando a luz é absorvida, com conseqüente geração de pares elétron/buraco, o semiconductor exhibe uma resposta à luz, ou seja, uma fotocorrente (I_{ph}). Desta forma, pode-se considerar a fotocorrente obtida como sendo proporcional ao coeficiente de absorção (α) do material [186,187]:

$$(I_{ph} h\nu) = A(h\nu - E_{bg})^{m/2} \quad (3.27)$$

A equação (3.27) estabelece uma relação linear entre $(I_{ph} h\nu)^{2/m}$ e $h\nu$, que extrapolada para $(I_{ph} h\nu)^{2/m} = 0$ permite estimar o valor da energia de banda proibida do semiconductor.

3.6.1.pirita

As curvas da figura 3.65 foram construídas com a utilização da equação (3.27) e da relação [188]:

$$\lambda_{bg} = 1240/ E_{bg} \quad (3.28)$$

onde λ_{bg} é expresso em nanometros e E_{bg} , a energia de banda proibida, em elétron-volts (eV).

Extrapolando-se a curva da figura 3.65a para $(I_{ph} h\nu)^{2/m} = 0$ e $E = 0,35$ V, estimou-se o valor de $E_{bg} = 1,34$ eV, para $m = 4$. Este valor é maior que o estabelecido pela literatura [179,189] para a pirita. Entretanto, esta região de potenciais está associada à presença de óxidos de ferro que resulta em um aumento no valor da energia de banda proibida do mineral [183]. Para $m = 1$, o valor de E_{bg} obtido é de 1,82 eV. O valor da energia de banda proibida do Fe_2O_3 [183] é 2,2 eV. Os valores encontrados, menores que o correspondente ao óxido de ferro [190] e maiores que o associado à pirita [179,189], podem ser atribuídos ao caráter misto da superfície. Não é possível estabelecer se a transição de elétrons ocorre de forma direta ou indireta.

Fig. 3.65. Curvas $(I_{ph} h\nu)^{m/2}$ em função de $h\nu$ dos eletrodos de pirita nos potenciais: a - $E = 0,35$ V e b - (■) $E = 0,6$ V e (●) $E = 0,7$ V.

Para $0,45$ V $< E < 0,8$ V, as fotocorrentes foram medidas nos potenciais $E = 0,6$ V e $E = 0,7$ V (Fig. 3.62b), e o valor $E_{bg} = (0,97 \pm 0,05)$ eV foi estimado para $m = 4$. Para $m = 1$ obtém-se $E_{bg} = (1,08 \pm 0,05)$ eV; entretanto, o coeficiente de correlação das retas obtidas para $m = 4$ (0,9997) e $m = 1$ (0,8996) permite considerar que a transição é indireta.

Considerando-se que o valor de E_{bg} da pirita obtido pelo método utilizado está de acordo com o relatado por outros autores [179,189], procedeu-se à determinação dos valores de banda proibida da pirrotita e da arsenopirita, que não estão relatados na literatura.

3. 6.2. pirrotita

A figura 3.66 mostra as curvas $(I_{ph} h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ do eletrodo de pirrotita para $E = 0,6$ V e $E = 0,7$ V e o valor da energia de banda proibida do mineral foi estimado em $E_{bg} = (0,63 \pm 0,05)$ eV, para $m = 4$ ($r = 0,9997$). Para $m = 1$, o valor do bandgap encontrado é $E_{bg} = 0,87$ eV ($r = 0,9022$). Na literatura encontra-se, apenas que o valor da energia de banda proibida da pirrotita é muito baixo [179]; portanto, com base nos coeficientes de correlação obtidos, considerou-se o valor correspondente à transição indireta de elétrons como o correto.

Fig. 3.66. Curva $(I_{ph} h\nu)^{m/2}$ em função de $h\nu$ dos eletrodos de pirrotita nos potenciais: (■) $E = 0,6 \text{ V}$ e (●) $E = 0,7 \text{ V}$.

3.6.3. arsenopirita

Extrapolando-se $(I_{ph} h\nu)^{2/m} = 0$ para $E = 0,35 \text{ V}$, estimou-se o valor de $E_{bg} = 1,12 \text{ eV}$, para $m = 4$ (Fig. 3.67). Como esta região de potenciais está associada à presença de óxidos de ferro atribuiu-se o valor encontrado ao caráter misto da superfície. Para $m = 1$, o valor de E_{bg} obtido é de $1,79 \text{ eV}$, e não é possível estabelecer se a transição de elétrons é direta ou indireta.

Fig. 3.67. Curva $(I_{ph} h\nu)^{m/2}$ em função de $h\nu$ dos eletrodos de arsenopirita nos potenciais: (■) $E = 0,6 \text{ V}$ e (●) $E = 0,7 \text{ V}$.

Para $0,5 \text{ V} < E < 0,8 \text{ V}$, as fotocorrentes foram medidas nos potenciais $E = 0,6 \text{ V}$ e $E = 0,7 \text{ V}$, (Fig. 3.68) e os valores estimados foram: $E_{bg} = (0,82 \pm 0,05) \text{ eV}$ para $m = 4$ ($r = 0,9982$) e $E_{bg} = 0,98 \text{ eV}$ para $m = 1$ ($r = 0,8977$).

As tabelas 3.6 e 3.6a mostram os valores dos potenciais de bandas planas, da energia de banda proibida e do número de portadores de carga obtidos para os três minerais. Os valores dos potenciais de bandas planas estimados pelos dois métodos são próximos. Desta forma, pode-se estabelecer que em meio de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio, $\text{pH} = 4,5$, o nível de Fermi dos minerais está vinculado ao potencial de óxido redução do eletrólito. O potencial de circuito aberto é determinado pela presença de óxidos/hidróxidos de ferro na superfície dos eletrodos. Considerou-se, na tabela, os valores de energia de banda proibida como relativos à transição indireta de elétrons levando em conta que, sendo as amostras naturais, pequenas quantidades de outros metais, como cobalto (ver análise por fluorescência de raios X, seção 2.8), podem agir como dopantes e, conseqüentemente, atuar como a terceira partícula que participa da transição.

Tab. 3.6 Valores das propriedades eletrônicas dos eletrodos calculados com a utilização dos métodos : (1) medidas de capacitância, (2) medidas fotoeletroquímicas com lâmpada de tungstênio e (3) medidas fotoeletroquímicas com luz monocromática.

E_{bp} / V										
pirita				arsenopirita				pirrotita		
$E_{ca} < E < 0,45 \text{ V}$		$0,45 < E < 0,80 \text{ V}$		$E_{ca} < E < 0,50 \text{ V}$		$0,58 < E < 0,80 \text{ V}$		$0,45 < E < 0,80 \text{ V}$		
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
1	0,102	-	-0,204	-0,160	0,300	-	-0,220	-0,249	-0,288	-0,280
2	0,363	0,351	-0,143	-0,128	0,310	0,300	-0,212	-0,192	-0,280	-0,270
3	-	0,330	-	-0,150	-	0,330	-	-0,190	-	-0,260

(A) grão polido e (B) grão moído.

Tab. 3.6a Valores da energia de banda proibida e do número de portadores de carga dos minerais.

	pirita		arsenopirita		pirrotita
	$E_{ca} < E < 0,45 \text{ V}$	$0,45 < E < 0,80 \text{ V}$	$E_{ca} < E < 0,50 \text{ V}$	$0,58 < E < 0,80 \text{ V}$	$0,45 < E < 0,80 \text{ V}$
E_g / eV	1,34	0,97	1,12	0,82	0,63
N_c / cm^{-3}	-	$1,62 \cdot 10^{18}$	-	$3,80 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{20}$

3.6.4. Eletrodos pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita

A energia de bandas proibidas dos eletrodos foi calculada a partir de curvas $(I_{ph} \text{ } h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ e os resultados são mostrados na tabela 3.7.

Tab. 3.7. Variação de E_{bg} em função da composição dos eletrodos.

% FeS	E_{bg} / eV	% FeAsS	E_{bg} / eV
0	0,97	0	0,97
20	0,97	20	0,95
40	0,90	40	0,92
60	0,76	60	0,88
80	0,63	80	0,85
100	0,63	100	0,82

3.6.5. Determinação de L_{sc} e L_p

O modelo de Gärtner permite, também, investigar como a fotoatividade dos eletrodos é influenciada [185]:

- (a) pela variação da extensão da camada de carga espacial ou camada de depleção (L_{sc}) e
- (b) pela distância média percorrida, por difusão, pelos buracos fotogerados ou comprimento de difusão (L_p).

Considerando-se que um mesmo fluxo de luz incide sobre o eletrodo, sabe-se que a profundidade de penetração da luz é da ordem de α^{-1} , onde α é o coeficiente de absorção do semicondutor [185]. O modelo considera que a velocidade de reação na superfície do eletrodo é tal que todos os buracos fotogerados, que atingem a superfície, são removidos pela reação e contribuem para a fotocorrente [185]. Sob estas condições, uma variação no potencial deve influenciar a fotocorrente mediante uma variação de L_{sc} . Dois casos extremos podem ser mencionados:

- (i) quando $\alpha^{-1} > L_p + L_{sc}$, a extensão, da qual a superfície “recebe” os buracos gerados pela luz, varia e a fotocorrente deve ser proporcional a L_{sc} ;
- (ii) quando $\alpha^{-1} < L_{sc}$, a região onde ocorre a geração de buracos é menor que L_{sc} e conseqüentemente uma mudança na extensão de L_{sc} não afeta a fotocorrente, que deve ser independente do potencial.

No caso dos minerais em estudo, verificou-se que a fotocorrente depende do potencial e deve ser composta pela corrente determinada pela geração de buracos na região de carga espacial (i_{dl}) e pela corrente dos buracos que difundem do interior do semicondutor (i_b) [185]. Neste caso, a fotocorrente, $I_{ph} = i_{dl} + i_b$, pode ser descrita pela equação:

$$I_{ph} = e_0 J_0 [1 - (e^{-\alpha L_{sc}} / 1 + \alpha L_p)] \quad (3.23)$$

Os valores de L_{sc} podem ser calculados com a utilização da equação (3.24) usando-se os valores dos potenciais de bandas planas e os valores de N calculados com base nas medidas de capacitância [185]:

$$L_{sc} = [2\epsilon\epsilon_0(E-E_{bp})/eN]^{1/2} \quad (3.24)$$

A tabela 3.8 mostra a variação da extensão da região de carga espacial (L_{sc}) em função da quantidade de pirrotita presente nos eletrodos para

$E = 0,4 \text{ V}$ e para $E = 0,7 \text{ V}$.

Tab. 3.8. Variação de L_{sc} em função da quantidade de pirrotita presente nos eletrodos para $E = 0,4 \text{ V}$ e para $E = 0,7 \text{ V}$, calculados pela equação (3.24).

% FeS	E_{bp} / V	N_c / cm^{-3}	L_{sc} / cm	
			$E = 0,4 \text{ V}$	$E = 0,7 \text{ V}$
0	-0,160	$1,5 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
20	-0,213	$1,6 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
40	-0,213	$1,8 \cdot 10^{18}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
60	-0,220	$3,3 \cdot 10^{18}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
80	-0,264	$8,1 \cdot 10^{18}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
100	-0,280	$1,5 \cdot 10^{19}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$

Quanto mais positivo o potencial maior será a extensão da camada de depleção do semiconductor, formado pela mistura dos dois minerais (Tab. 3.8). Por outro lado, com o aumento da porcentagem de pirrotita o valor de L_{sc} diminui. Esta diminuição indica que, quanto maior for a quantidade de pirrotita na mistura, menos buracos serão gerados na região de carga espacial e a fotocorrente vai depender predominantemente da distância que os buracos fotogerados podem percorrer por difusão.

Os eletrodos compostos por pirita e arsenopirita apresentam comportamento semelhante em relação ao aumento de potencial (Tab. 3.9). Por outro lado, o aumento na quantidade de arsenopirita faz com que a extensão de L_{sc} aumente. Neste caso, pode-se dizer que a contribuição dos buracos fotogerados na região de carga espacial é maior.

Tab.3.9. Variação de L_{sc} em função da quantidade de arsenopirita presente nos eletrodos para $E = 0,4$ V e para $E = 0,7$ V, calculados pela equação (3).

% FeAsS	E_{bp}	N_c	L_{sc} / cm	
	/ V	/ cm^{-3}	E = 0,4 V	E = 0,7 V
0	-0,160	$1,50 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
20	-0,220	$1,45 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
40	-0,244	$1,00 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
60	-0,245	$0,60 \cdot 10^{18}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
80	-0,247	$0,45 \cdot 10^{18}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
100	-0,249	$0,45 \cdot 10^{19}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$

Os valores de α para sulfetos metálicos são da ordem de 10^3 cm^{-1} [187], desta forma a condição, $\alpha L_{sc} \ll 1$, para que se utilize a equação (3.25) no cálculo de L_p é satisfeita [185]:

$$I_{ph} = [\alpha e_o J_o / (1 + \alpha L_p)] [L_p + (\epsilon \epsilon_o / e N)^{1/2} (E - E_{bp})^{1/2}] \quad (3.25)$$

A equação (3.25) estabelece uma relação linear entre I_{ph} e $(E - E_{bp})^{1/2}$. Com a utilização do coeficiente angular e da interseção da reta obtida com o eixo das abcissas é possível calcular L_p e α .

Verificou-se a influência da variação do comprimento de onda na extensão da camada de carga espacial ou camada de depleção (L_{sc}) e na distância média percorrida, por difusão, pelos buracos fotogerados ou comprimento de difusão (L_p) [185]. Os valores de L_{sc} foram calculados com

a utilização da equação (3.24) e não dependem do comprimento de onda da luz incidente.

A figura 3.68 mostra o gráfico de $I_{ph} = f[(E-E_{bp})^{1/2}]$ do eletrodo de pirita. Os valores de L_p foram calculados para cada comprimento de onda: $6,5 \cdot 10^{-6}$ cm (800 nm), $5,6 \cdot 10^{-6}$ cm (600 nm), $4,7 \cdot 10^{-6}$ cm (400 nm) e $4,3 \cdot 10^{-6}$ cm (200 nm). Os valores de α e L_p dos demais eletrodos são apresentados na tabelas 3.10 e 3.11.

Fig. 3.68. Variação da fotocorrente com $(E-E_{bp})^{1/2}$ do eletrodo construído com 5 mg de pirita, partículas menores que $210 \mu m$, no intervalo de potenciais entre 0,4 V e 0,7 V.

Tab. 3.10. Variação de α e $10^6 \times L_p$ em função da quantidade de pirrotita e do comprimento de onda da luz incidente.

λ / nm	200		400		600		800	
%FeS	α/cm^{-1}	L_p / cm	α/cm^{-1}	L_p / cm	α/cm^{-1}	L_p / cm	α/cm^{-1}	L_p / cm
0	3256	4,3	2145	4,7	1433	5,6	923	6,5
20	3608	3,9	2955	4,5	1869	5,4	1587	5,7
40	4191	3,3	3419	3,9	2298	4,3	1850	4,7
60	4895	2,8	3993	3,3	2673	3,7	2250	4,0
80	5490	2,5	4493	2,9	3225	3,1	1818	3,3
100	10145	1,4	6289	1,6	4278	1,9	3405	2,0

Tab. 3.11. Variação de α e $10^6 \times L_p$ em função da quantidade de arsenopirita e do comprimento de onda da luz incidente.

λ / nm	200		400		600		800	
%FeAsS	α/cm^{-1}	L_p / cm	α/cm^{-1}	L_p / cm	α/cm^{-1}	L_p / cm	α/cm^{-1}	L_p / cm
0	3372	4,3	2145	4,7	1433	5,6	923	6,5
20	2636	7,7	1913	8,7	1266	9,7	837	10,1
40	1800	8,2	1437	9,8	955	11,3	721	11,5
60	1252	10,2	983	12,1	792	14,1	584	15,1
80	920	13,3	852	15,9	543	18,1	351	19,2
100	690	14,3	581	17,2	394	20,3	179	21,5

A tabela 3.10 mostra que, para cada comprimento de onda, quanto maior a quantidade de pirrotita na mistura, menor será o comprimento de difusão dos buracos fotogerados. Por outro lado, quanto maior a porcentagem de arsenopirita, maior será L_p (Tab.3.11). Como a fotocorrente depende da quantidade de buracos gerados na camada de depleção, L_{sc} , e da quantidade de buracos gerados que difundem de uma distância L_p , a observação das tabelas 3.10 e 3.11 explica porque a pirrotita é o mineral que apresenta menor fotocorrente. L_p diminui com o aumento da quantidade de pirrotita, o que indica que menos buracos são gerados pela luz visível.

Sendo L_p a distância média que os buracos fotogerados, em níveis mais profundos do semiconductor, podem percorrer antes de recombinar-se, é razoável concluir que, nos eletrodos de pirita/arsenopirita, maior quantidade de buracos chega à superfície e portanto a fotocorrente nestes eletrodos é maior. Ao contrário do observado nos eletrodos pirita/pirrotita, L_p aumenta com o aumento do comprimento de onda e mais buracos serão gerados pela luz visível.

Na figura 3.69 a área hachurada mostra a região onde os buracos podem ser fotogerados. Para um mesmo coeficiente de absorção, α , observa-se que nos eletrodos pirita/pirrotita a possibilidade de geração de buracos em L_{sc} é menor. Sendo L_p a distância média que os buracos fotogerados, em níveis mais profundos do semiconductor, podem percorrer

antes de recombinar-se, é razoável concluir que, nos eletrodos de pirita/arsenopirita, maior quantidade de buracos chega à superfície e, portanto, a fotocorrente nestes eletrodos é maior.

Fig. 3.69. Representação esquemática da interfase dos eletrodos de pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita para a mesma penetração da luz incidente.

Com o emprego da equação (3.23), pode-se ainda calcular a eficiência quântica (Y) dos eletrodos para a luz incidente utilizada [185]. O rendimento quântico do processo é a razão entre o número de elétrons transferidos no circuito externo e o número de fótons que chegam à superfície do eletrodo. Sabendo-se que $Y = I_{ph}/e_o J_o$, os valores de Y , para $E = 0,4$ V e para $E = 0,7$ V são mostrados na figura 3.70.

Fig. 3.70. Eficiência quântica calculada utilizando-se a equação (3.23) em função da composição dos eletrodos: (■) pirita/arsenopirita, $E = 0,7$ V, (□) pirita/arsenopirita, $E = 0,4$ V, (●) pirita/pirrotita, $E = 0,7$ V, (○) pirita/pirrotita, $E = 0,4$ V.

Na ausência de pares redox no eletrólito, o rendimento quântico dos minerais é pequeno [2,130]; entretanto, as curvas da figura 3.70 deixam claro que a adição de pirrotita causa diminuição da eficiência dos eletrodos enquanto que a adição de arsenopirita favorece a resposta fotoeletroquímica das superfícies.

Analisando-se os valores de α na tabela 3.12, observa-se que quanto maior a quantidade de pirrotita maior será o valor do coeficiente de absorção. O valor de $1/\alpha$ (cm) indica que a luz penetra nos eletrodos a uma distância maior que $(L_p + L_{sc})$ (Tab. 3.12). Como resultado, a maior parte da luz que incide sobre os eletrodos atinge níveis mais profundos do semiconductor e não contribui para a geração de fotocorrente.

Tab. 3.12. Variação de $10^6 \times (1/\alpha)$ e $10^6 \times (L_p + L_{sc})$ em função da quantidade de pirrotita e do comprimento de onda da luz incidente.

λ / nm	200		400		600		800	
%FeS	$1/\alpha$	$(L_p + L_{sc})$	$1/\alpha$	$(L_p + L_{sc})$	$1/\alpha$	$(L_p + L_{sc})$	$1/\alpha$	$(L_p + L_{sc})$
	/cm	/cm	/cm	/cm	/cm	/cm	/cm	/cm
0	307	6,8	466	7,2	698	8,1	1083	9,0
20	277	6,4	338	7,0	535	7,9	630	8,2
40	239	5,7	292	6,3	435	6,7	522	7,1
60	204	4,6	250	5,1	374	5,5	541	5,8
80	182	3,6	223	4,0	310	4,2	550	4,4
100	99	2,3	159	2,5	234	2,8	328	2,9

Tomando-se como exemplo a mistura contendo 80% de pirrotita e comprimento de onda 800 nm, se observa que $(L_p + L_{sc})$ representa 0,80% de $1/\alpha$. Deste modo, apenas 0,80% da luz incidente é aproveitada na geração de fotocorrente. Esta observação vai de encontro com o cálculo da eficiência quântica dos eletrodos que nos eletrodos pirita/pirrotita tem valores entre 0 e 1% (Fig. 3.70).

A tabela 3.11 mostra que quanto maior a quantidade de arsenopirita presente nos eletrodos menor será o valor de α . Os valores de $1/\alpha$ e $(L_p + L_{sc})$ são mostrados na tabela 3.13.

Tab. 3.13. Variação de $10^6 \times (1/\alpha)$ e $10^6 \times (L_p + L_{sc})$ em função da quantidade de arsenopirita e do comprimento de onda da luz incidente.

λ / nm	200		400		600		800	
%FeS	$1/\alpha$	$(L_p + L_{sc})$	$1/\alpha$	$(L_p + L_{sc})$	$1/\alpha$	$(L_p + L_{sc})$	$1/\alpha$	$(L_p + L_{sc})$
	/cm	/cm	/cm	/cm	/cm	/cm	/cm	/cm
0	307	6,8	466	7,2	698	8,1	1083	9,0
20	379	10,3	523	11,3	790	12,3	1195	12,7
40	556	11,4	696	13,0	1047	14,5	1387	14,7
60	799	14,4	1017	16,3	1263	18,4	1712	19,2
80	1087	18,1	1174	20,7	1842	22,9	2849	24,0
100	1449	19,1	1721	22,0	2538	25,1	3584	26,3

Para a mistura constituída de 80% de arsenopirita e comprimento de onda de 800 nm, a região de carga espacial representa 0,84% da distância que a luz penetra no eletrodo. Para $\lambda = 200$ nm, esta porcentagem aumenta para 1,6%. Isto indica quantidades menores que 2% da luz incidente serão utilizadas para geração de fotocorrente. Os dados obtidos estão de acordo com a eficiência quântica (Y) dos eletrodos pirita/arsenopirita calculada anteriormente ($1\% < Y < 2,5\%$) (Fig. 3.70).

Os cálculos de $1/\alpha$ sugerem que se uma região de depleção apropriada for formada, pode ocorrer um aumento no comprimento da região de carga espacial até 1083×10^{-6} cm para a pirita, 328×10^{-6} cm para a pirrotita e 3584×10^{-6} cm para a arsenopirita (para um comprimento de onda de 800 nm) de forma que toda a luz que incidisse no eletrodo seria absorvida pela região de carga espacial. Para isto, seria necessário utilizar um eletrólito com potencial de óxido-redução mais positivo. De fato, estudos realizados por Tributsch e colaboradores [85,191] mostram que com o emprego do par I^-/I_3^- se atinge um valor de eficiência quântica superior a 80%.

3.7. Diagramas de energia

Em física do estado sólido, os níveis de energia são geralmente expressos na unidade elétron-volt (eV), o estado de referência é tido como a energia do elétron livre no vácuo, à qual é arbitrariamente atribuído o valor zero. A escala em eV de níveis de energia pode ser relacionada à escala convencional de potenciais eletroquímicos por [192]:

$$U(\text{eV}) = - E(\text{V}) - 4,7 \quad (3.29)$$

Usando a equação (3.29) pode-se expressar potenciais de óxido redução e potenciais de eletrodo em termos de níveis de energia. Esta abordagem, apesar de bastante simplificada, permite desenvolver uma previsão termodinâmica qualitativa das reações de óxido redução dos minerais em estudo. Cabe ressaltar que as reações eletroquímicas na solução são representadas por níveis discretos de energia; entretanto, os níveis de energia dos pares redox formados são fortemente influenciados pela interação entre as espécies e o solvente e, na verdade, estão distribuídos em um amplo intervalo de energias [192].

Construiu-se um diagrama de energia da pirita com os dados obtidos (Fig. 3.72). A conversão dos potenciais de equilíbrio (E_T) das reações consideradas para a escala em elétronvolts (U_T) é feita com a utilização da equação (3.29). O valor do potencial de bandas planas permite o cálculo do nível da energia de Fermi do semiconductor (equação (3.29)); portanto, obtém-se $U_F = -4,496$ eV, considerando-se $0,4 \text{ V} < E < 0,85 \text{ V}$. Admite-se que a separação entre o nível de Fermi e a banda de condução, U_{bc} , seja de aproximadamente 0,1 eV, já que este é o valor mais comum nos semicondutores do tipo n. Como a energia da banda proibida da pirita é $(0,97 \pm 0,05)$ eV, pode-se estimar a energia da banda de valência como sendo $U_{bv} = -5,496$ eV.

O alinhamento resultante dos níveis de energia no sólido e na fase aquosa permite que a transferência de carga ocorra sem mudança de energia (a circuito aberto). Desta forma, as reações consumidoras de elétrons serão possíveis quando $U_T < U_{bc}$ e as reações de oxidação (consumidoras de buracos) quando $U_{bv} < U_T$.

A previsão termodinâmica é que a reação de desprendimento de oxigênio não ocorre se $E_{bp} = -0,204$ V (Fig. 3.71). Durante os ensaios potenciodinâmicos realizados não se observa o aparecimento de bolhas mesmo quando o potencial aplicado é maior que 1,7 V, o que confirma que o segmento linear obtido da relação $C^{-2} = f(E)$, para $0,4$ V $< E < 0,85$ V, é o que representa a barreira formada pelo mineral. Para $E < 0,4$ V calculou-se $E_{bp} = -0,102$ V. Neste caso, o desprendimento de oxigênio seria termodinamicamente possível, o que confirma que este intervalo de potenciais está relacionado à presença de óxido e/ou defeitos na superfície dos eletrodos.

Fig. 3.71. Diagrama de energia da pirita para $0,4$ V $< E < 0,85$ V.

A figura 3.71 mostra que, a circuito aberto, podem ocorrer as reações anódicas **d** ($E_T = 0,02$ V), **e** ($E_T = 0,33$ V) e **f** ($E_T = 0,35$ V) acompanhadas das reação catódicas **b** ($E_T = -0,04$ V) e **c** ($E_T = -0,01$ V) [157]. Observa-se, também, que a formação de sulfato é mais favorecida

que a de enxofre, o que está de acordo com os dados obtidos experimentalmente. O diagrama mostra, também, que a pirita é instável em relação à dissolução anódica e catódica, já que os níveis de energia de todas as reações de decomposição do mineral estão compreendidos no intervalo que corresponde à energia de banda proibida do mineral.

O diagrama de energia da pirrotita foi construído empregando-se os valores obtidos experimentalmente: $E_{bp} = -0,288$ V e $E_{bg} = 0,63$ eV.

Fig. 3.72. Diagrama de energia da pirrotita.

As reações propostas na literatura para a pirrotita, **h** ($E_T = -0,42$ V) e **i** ($E_T = -0,24$ V), **j** e **l** ($E_T = -0,12$ V) [156] consideram que, em $pH = 4,5$, a formação de pirita durante a oxidação é termodinamicamente possível. Desta forma, pode-se acrescentar no diagrama de energia do mineral as reações **b**, **c**, **d**, **e** e **f**.

A observação do diagrama de energia da pirrotita (Fig. 3.72) mostra que a pirrotita é instável em relação à decomposição anódica. A formação de enxofre é mais favorecida que a de sulfato, o que já tinha sido observado no cálculo das quantidades relativas dos produtos de oxidação dos minerais. A posição do nível de energia da reação (**i**) indica que o tiosulfato pode ser um intermediário da formação do sulfato. O

A figura 3.74 mostra os diagramas de energia das combinações pirita/pirrotita. Observa-se que o aumento da quantidade de pirrotita na superfície faz com que a energia de banda proibida diminua. Entretanto, com exceção da combinação 80% pirrotita e 20% pirita, nenhuma reação é desfavorecida. Para eletrodos com esta composição pode haver menor formação de hidróxido de ferro, a circuito aberto.

Fig. 3.74. Diagramas de energia dos eletrodos pirita/pirrotita : (a) 20% de pirrotita, (b) 40% de pirrotita, (c) 60% de pirrotita e (d) 80% de pirrotita.

Considerando-se os diagramas (Fig. 3.74) e que o contato entre os minerais causa uma diminuição do número de portadores de carga na região espaço-carga (Fig. 3.46), pode-se sugerir que a junção pirita-pirrotita favorece as reações de oxidação na seguinte ordem: $h > i > j > d > e$. Portanto, a mistura pirita/pirrotita para qualquer composição deve favorecer a produção de enxofre em detrimento da de sulfato. Estas considerações estão de acordo com os dados apresentados na seção 3.2.

Quando se utiliza eletrodos pirita/arsenopirita não se observam variações a circuito aberto (Fig. 3.75).

Fig. 3.75. Diagramas de energia dos eletrodos pirita/arsenopirita: (a) 20% de arsenopirita, (b) 40% de arsenopirita, (c) 60% de arsenopirita e (d) 80% de arsenopirita.

Os eletrodos pirita/arsenopirita apresentam comportamento semelhante. O valor de N_c também diminui após o contato (Fig. 3.46), indicando que a decomposição do mineral pode ser representada pelas reações na seguinte ordem: $m > n > p > d > e$ (Fig. 3.75). Estas observações reforçam o comportamento observado na seção 3.2.

3.8. Formação de enxofre e de sulfato na dissolução de sulfetos

A dissolução é um processo interfacial e, portanto, para que a reação ocorra os reagentes (sólido e eletrólito) devem estar acessíveis, um ao outro, na interfase.

Uma diferença importante entre os sulfetos como a pirita e a arsenopirita e outros semicondutores polares como CdS e FeS é que a banda de valência dos primeiros é estreita e de caráter não-ligante [193,194]. A transferência de elétrons desde esta banda (injeção de buracos) não vai influenciar a estrutura e as ligações do sólido e a corrosão não ocorre. O caráter não ligante da banda de valência é apontado como a razão da lenta dissolução da pirita [80,194].

No caso do FeS a camada acima da banda de valência consiste de uma combinação de orbitais s e p do ferro e do enxofre [194]. Em contraste, na pirita, a banda de condução apresenta os orbitais anti-ligantes t_{2g} do Fe^{2+} [13]. Consequentemente, como os buracos no FeS estão localizados nos orbitais ligantes, sua presença leva à quebra da ligação M-S e portanto à formação de enxofre:

A figura 3.76 mostra uma representação da estrutura cristalina da pirrotita [169]. Durante a dissolução, um buraco se move para a interface para recombinar com um elétron da ligação Fe-S. O elétron remanescente é atraído para uma posição próxima do átomo de enxofre, deixando o átomo de ferro carregado positivamente. O ferro será, então, retirado da superfície na forma de hidróxido. A quebra da ligação Fe-S resulta na formação do radical $S\bullet$ e a subsequente formação de enxofre (reação (3.31)).

Fig. 3.76. Representação esquemática do processo de dissolução da pirrotita.

Sulfetos como pirita [79,179,181,194], molibdenita [195] e arsenopirita se oxidam em quantidades relativamente baixas de enxofre. No caso da pirita, um buraco está centrado em um orbital anti-ligante do Fe^{2+} e, portanto, a presença do buraco só resulta na formação de Fe^{3+} e não causa quebra de ligação [130]. A figura 3.77 mostra uma representação da estrutura cristalina da pirita onde se observa que os sítios catiônicos estão ligados a seis sítios aniônicos.

Fig. 3.77. Representação esquemática do processo de dissolução da pirita.

A teoria para a dissolução da pirita, concebida por Mishra e Osseo-Asare [13] relata que a primeira etapa da dissolução da pirita é a forte interação da água (ou OH^-) com os buracos na banda 3d (Fig. 3.77). Na próxima etapa o radical OH se desloca para um sítio aniônico onde participa da oxidação do S_2^{2-} (reações (1.3) a (1.8)). O tiossulfato da superfície pode se decompor gerando enxofre elementar e o íon bisulfito. Os íons bisulfito e tiossulfato podem, então, se oxidar a sulfato.

A estrutura da arsenopirita é semelhante à da pirita mas apresenta menor simetria devido à substituição dos grupos simétricos S_2^{2-} por grupos As-S [170]. A figura 3.78 mostra uma representação da estrutura cristalina da arsenopirita.

Fig. 3.78. Representação esquemática do processo de dissolução da arsenopirita.

Considerando que a arsenopirita é um mineral de dissolução difícil pode-se sugerir que sua oxidação ocorre de forma análoga à da pirita. Desta forma, em uma primeira etapa, a interação da água (ou OH^-) pode ser descrita por:

Os grupos OH se distribuem na superfície do mineral em direção aos sítios aniônicos:

e, à medida que a hidroxilação da superfície ocorre, o grupo OH participa da oxidação do grupo As-S:

Desta forma, algumas etapas da dissolução da arsenopirita são sugeridas no esquema apresentado na figura 3.79.

Fig. 3.79. Representação esquemática das principais etapas do processo de dissolução da arsenopirita.

3.9. Verificação do processo de deposição de prata nos eletrodos de pirita, pirrotita e arsenopirita

As variações morfológicas induzidas na superfície dos minerais pela presença de íons Ag^+ foram investigadas por voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura. O contato com os íons prata no eletrólito não produz modificações significativas na superfície dos eletrodos. A prata metálica e os sulfetos de prata formados são incorporados em pequenos grãos espalhados pela superfície.

3.9.1. Pirita

A imersão do mineral polido em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ causa a deposição de núcleos de prata espalhados aleatoriamente na superfície. Não são observados depósitos preferenciais localizados em contornos de grão ou em defeitos na superfície (Fig. 3.80).

Fig. 3.80. Micrografia da superfície do grão polido de pirita após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 810X.

Fig. 3.81. Micrografia da superfície do eletrodo de pirita moída após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 3100X.

Fig. 3.83. Detalhe do depósito de prata formado no eletrodo de pirita após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 7050X.

A figura 3.81 mostra a micrografia do eletrodo construído com mineral moído. O depósito observado também é aleatório. Não se observa deposição preferencial em contornos de grão ou nas junções entre os grãos. O tamanho dos núcleos de prata é menor que o observado no eletrodo polido, sendo necessário um aumento de 3100X para observá-los. Na figura 3.82 o hábito cristalino dos cristais formados pela prata na superfície da pirita indica a presença de Ag_2S [166,196], identificado pela estrutura cúbica (C) que é associada à argentita, $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ [196]. O cristal de sulfeto encontra-se em contato com cristais de enxofre (B).

A análise por espectroscopia de emissão de raios X revela que a superfície é composta essencialmente por ferro e enxofre (Fig. 3.83 (A)). Os pontos claros marcados com (B), com estrutura de hábito cristalino bipiramidal são constituídos por enxofre e a análise dos pontos marcados com (C), revela a presença de prata e enxofre. O espectro obtido foi comparado com um padrão de Ag_2SO_4 [197], sendo a razão Ag/S do depósito na pirita similar ao do padrão. Desta forma, a composição dos pontos (A) pode ser identificada com sendo Ag_2S .

Fig. 3.83. Espectros de emissão de raios X dos eletrodos de pirita: (A) matriz e (B) depósito de prata.

Para facilitar a visualização do efeito dos íons prata no voltamograma do mineral, a curva I/E típica da pirita em meio de solução

tampão de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5 é mostrada na figura 3.84- linha tracejada.

O eletrodo foi imerso em solução contendo 1 mM de íons Ag^+ e, decorridos 10 minutos de imersão, foi lavado com água tridestilada, colocado na solução de trabalho livre de prata e registrou-se o voltamograma (Fig. 3.84-linha contínua). Comparando-se os voltamogramas da figura 3.84, nota-se que, após a imersão na solução de prata, o valor do potencial de circuito aberto desloca-se para potenciais mais positivos e que a corrente a_1 diminui. Estes fatos indicam que contato entre a pirita e os íons Ag^+ torna a superfície do eletrodo mais nobre, possivelmente devido à presença de um composto na superfície do eletrodo que causa um decréscimo dos sítios de pirita expostos e, conseqüentemente, dificulta a oxidação do mineral. A formação de um composto interfacial aderente já foi observada [12]; por este motivo, cada ensaio foi efetuado com um eletrodo novo, para garantir que a superfície inicial estava totalmente isenta de prata.

Fig. 3.84. Voltamograma da pirita: (---) em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5 e (___) em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A figura 3.84-linha contínua mostra que, além dos picos de corrente característicos da pirita, surgem novos picos de corrente, A'1, A'2 e C'2, que são resultado das interações entre os íons Ag^+ e a superfície do

FeS_2 . Combinando-se os resultados obtidos por meio da voltametria cíclica com as reações previstas no diagrama de Pourbaix para o sistema $\text{Ag-S-H}_2\text{O}$, pode-se associar os picos de corrente registrados às reações [12,33,198]:

Price e colaboradores [198] estudaram o comportamento eletroquímico de sulfeto de prata sintético e observaram um pico de corrente semelhante no potencial de 0,6 V que foi atribuído à dissolução anódica da prata metálica.

Na varredura inversa, observa-se um pico de corrente C'2 em, aproximadamente -0,3 V, que pode ser associado à redução do Ag_2S formado pela interação entre a pirita e a prata [12] (reação 3.36). Na segunda varredura anódica surge o pico de corrente A'2 associado à reação (3.37) invertida. Este pico de corrente desaparece com a agitação da solução, confirmando sua associação com a oxidação da prata elementar formada na região do pico C'2. O H_2S pode ser proveniente da redução do Ag_2S ou da decomposição da superfície do mineral.

Fig. 3.85. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético/acetato de sódio após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ , iniciando-se a varredura no sentido dos potenciais negativos.

A figura 3.85 mostra o perfil potenciodinâmico da pirita, após imersão em solução contendo Ag^+ , iniciando-se a varredura no sentido dos potenciais negativos. O aparecimento dos picos de corrente $\text{C}'2$ e $\text{A}'2$ indicam que o Ag_2S presente na superfície do eletrodo é formado durante a imersão.

A curva I/E da pirita, registrada em solução de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de íons Ag^+ (Fig. 3.86), apresenta no potencial do eletrodo Ag/Ag^+ um aumento significativo na corrente $\text{A}'1$, associada à oxidação da prata.

Na varredura subsequente, no sentido dos potenciais negativos, surge o pico de corrente $\text{C}'1$, referente à redução dos íons de prata presentes na solução. Este pico não era observado na curva registrada em solução livre de prata (Fig. 3.84-linha contínua). É interessante notar que o potencial do pico $\text{C}'1$ coincide com o potencial de circuito aberto da pirita, em solução livre de prata, após a imersão do eletrodo em solução contendo íons Ag^+ . A coincidência destes potenciais é consistente com a observação de que a prata metálica pode se formar sobre a superfície da pirita a circuito aberto. Segundo Hiskey e Pritzer [199], a prata metálica e o Ag_2S se depositam sobre a pirita durante a imersão.

Fig. 3.86. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, contendo 10^{-3} M de Ag^+ .

Não há consenso na literatura sobre qual é o principal produto formado na interação Ag/FeS₂. Alguns autores relatam que a prata elementar é o principal produto da deposição [199] enquanto que outros [33], baseados em análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios X, indicam o Ag₂S como único produto da reação para períodos menores que 17 horas. Um trabalho de Maddox e colaboradores [122] sugere a formação de um intermediário, Fe_{1-x-y}Ag_{2y}S₂(s), formado pela substituição do Fe²⁺ da superfície do mineral pelo íon Ag⁺ da solução, de acordo com:

Variando-se o tempo de imersão entre 1 e 20 minutos, observou-se que o pico de corrente A'1 só aparece na primeira varredura para tempos de imersão maiores que 10 minutos, enquanto que o pico C'2 sempre é registrado. Desta forma pode-se dizer que para $t < 10$ min, ocorre somente a formação de sulfeto de prata durante a imersão e que o pico de corrente A'1 registrado na segunda varredura anódica é devido à oxidação da prata formada no ensaio potenciodinâmico. Para $t \geq 10$ min, ocorre, também, o depósito de prata elementar durante a imersão.

De uma forma geral, todos os picos podem ser associados ao desenvolvimento de sulfetos de prata e não há evidência da presença de outras espécies. Ficou demonstrado que sulfeto de prata e prata elementar podem ser identificados pela análise dos voltamogramas. Se a reação da pirita na presença dos íons Ag⁺, durante a imersão, for considerada [33]:

e admitindo-se que o Ag₂S é formado em uma etapa representada pela reação 3.36, invertida, ou por uma reação química, pode-se sugerir que quando há excesso de enxofre na superfície do eletrodo a formação de sulfeto de prata prevalece. Por outro lado, na ausência do excesso, a reação 3.38 é favorecida.

Estas considerações, no entanto, estão restritas às amostras utilizadas nestes ensaios visto que, em estudo anterior, Giannetti [12] verificou que a formação de prata elementar durante a imersão depende das características físicas e químicas das amostras. A quantidade de enxofre na superfície do mineral varia em função das condições experimentais empregadas e das características físicas e químicas das amostras [12]. Por este motivo, não se pode determinar, sem especificar estas variáveis, qual o principal produto formado na interação FeS_2/Ag^+ .

3.9.2. pirrotita

A figura 3.87 mostra a superfície do eletrodo de pirrotita polido após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ . A deposição de núcleos de prata é, também aleatória e não são observados depósitos preferenciais localizados em contornos de grão ou em defeitos na superfície.

Fig. 3.87. Micrografia da superfície do grão polido de pirrotita após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 810X.

No eletrodo construído com mineral moído (Fig. 3.88), observa-se a presença de núcleos isolados, com diversas morfologias, e crescimento dendrítico. A formação de dendritos é devida ao crescimento do sólido devido a um processo limitado por difusão em um ambiente randômico [200]. Como o controle do processo é difusional, durante a deposição em condições estacionárias ocorre a formação de zonas de exclusão ao redor dos núcleos, com consequente falta de crescimento lateral dos mesmos.

Fig. 3.88. Micrografia da superfície do eletrodo de pirrotita moída após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 810X.

Fig. 3.89 Detalhe do depósito de prata formado no eletrodo de pirrotita após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 10000X.

A figura 3.89 mostra um detalhe do núcleo formado. O hábito cristalino dos cristais formados indica a formação de $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ou acantita [201].

A análise por espectroscopia de emissão de raios X revela que no ponto (A) (Fig. 3.88) a matriz do mineral é constituída por ferro e enxofre,

enquanto que no ponto (B) o espectro obtido pode ser comparado com o padrão de Ag_2SO_4 [197] e portanto é constituído por Ag_2S (Fig. 3.90).

Fig. 3.90. Espectros de emissão de raios dos eletrodos de pirrotita: (A) matriz e (B) depósito de prata.

A figura 3.91 mostra os resultados obtidos com os eletrodos de pirrotita empregando a voltametria. A quantidade de enxofre produzida pela pirrotita é maior que a obtida durante a oxidação da piritita, o que sugere que a quantidade de Ag_2S depositada, durante a imersão, deve ser maior.

Após a imersão, por 10 minutos, em solução contendo 1 mM de íons Ag^+ , surgem novos picos de corrente, denominados A''1, A''2, A''3 e C''2, devidos à interação entre a prata e o FeS . O valor do potencial de circuito aberto desloca-se para potenciais mais positivos. A presença do pico de corrente A''1 na primeira varredura indica a presença de prata metálica na superfície (reação (3.38)) e os picos A''2 e C''2 podem ser associados à reação (3.37). Sob agitação da solução o pico A''2 desaparece confirmando a associação. Entretanto, deve-se notar que os picos A''2 e C''2 são registrados em potencial mais negativo, $E = -0,40 \text{ V}$, que o observado para a piritita. O deslocamento do potencial de redução pode ser devido ao tipo de sulfeto formado. Power e colaboradores [201] observaram que os potenciais de redução da acantita e da argentita são próximos, mas não idênticos. À temperatura ambiente, a acantita é mais estável que a argentita, desta forma a redução da forma α do sulfeto de prata deve ocorrer em potenciais mais negativos.

Fig. 3.91. Voltamograma da pirrotita: (---) em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5 e (—) em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ .

No potencial de -0,03 V, um novo pico de corrente anódica, A''3, é registrado. A corrente deste pico não se altera quando a solução é agitada. A literatura descreve que a oxidação da pirrotita ocorre via uma série de sulfetos, deficientes em ferro, que se decompõem formando enxofre elementar [68,69]. Considerando que a prata possa reagir com um destes intermediários, pode-se sugerir que a corrente do pico A''3 pode estar associada a uma reação do tipo [202]:

A figura 3.91 mostra um decréscimo no valor da corrente do pico C1 o que sugere que as reações de redução das espécies de ferro podem ser desfavorecidas nestas condições. Desta forma, a formação do composto interfacial, $\text{Fe}_{1-x-y}\text{Ag}_{2y}\text{S}_2(\text{s})$, também pode ser considerada.

Iniciando-se a varredura no sentido dos potenciais negativos, observa-se que houve formação de Ag_2S a circuito aberto. Os picos de corrente A''2 e A''3 quase não aparecem indicando, respectivamente, que pouco H_2S foi gerado e que durante a varredura no sentido dos potenciais negativos a presença de intermediários é pequena (Fig.3.92).

Fig. 3.92. Voltamograma da pirrotita em solução de ácido acético/acetato de sódio após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ , iniciando-se a varredura no sentido dos potenciais negativos.

A figura 3.93 mostra o voltamograma da pirrotita em solução contendo 1mM de Ag^+ . Observa-se um aumento nos picos de corrente registrados indicando que, inicialmente, deve ocorrer a formação de prata elementar e que o Ag_2S é gerado, durante o ensaio potenciodinâmico, pela interação entre o enxofre formado na oxidação e os íons Ag^+ .

Fig. 3.93. Voltamograma da pirrotita em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, contendo 10^{-3} M de Ag^+ .

Variando-se o tempo de imersão entre 1 e 20 minutos, verificou-se que o pico de corrente A*1 surge na primeira varredura somente para $t \geq 10$ min, enquanto que C*2 é sempre registrado. Portanto para $t < 10$ minutos o sulfeto de prata é o único produto da interação FeS/Ag^+ .

3.9.3. arsenopirita

A figura 3.94 mostra a superfície do eletrodo de arsenopirita polido após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ . Este tratamento causa a formação de sítios de prata isolados e espalhados na superfície do mineral. O crescimento dendrítico também é observado.

Fig. 3.94. Micrografia da superfície do grão polido de arsenopirita após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 810X.

Fig. 3.95. Micrografia da superfície do eletrodo de arsenopirita moída após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 3100X.

Nos eletrodos de mineral moído o depósito é mais intenso e os dendritos chegam a formar uma rede entre os grãos (Fig. 3.95).

Fig. 3.96. Detalhe do depósito de prata formado no eletrodo de arsenopirita após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 3100X.

Um detalhe do depósito formado é mostrado na figura 3.96 . Nota-se que o crescimento dos núcleos, apesar de dendrítico, difere do observado nos eletrodos de pirrotita (Fig. 3.89). A forma dos dendritos é influenciada pelo “ambiente de crescimento”, ou seja, pelo coeficiente de difusão dos íons prata no eletrólito, pela viscosidade do meio e pela temperatura [200]. Estes fatores são idênticos nos dois casos. Desta forma, pode-se sugerir que a diferença no formato dos dendritos se deve unicamente à “frente de crescimento” (superfície dos eletrodos). Ou seja, pela maior ou menor probabilidade de ligação das partículas que chegam às superfícies dos grãos por difusão.

A análise por emissão de raios X (Fig. 3.97) mostra que nos eletrodos de arsenopirita, ocorre, inicialmente, a deposição de prata metálica (Fig. 3.94 (A)) sobre a matriz do mineral, constituída de ferro, enxofre e arsênio (Fig. 3.94 (B)). Entretanto, os núcleos de prata formados reagem na superfície, gerando Ag_2S (Fig. 3.95(C)).

Fig. 3.97. Espectros de emissão de raios dos eletrodos de arsenopirita: (A) matriz, (B) depósito de prata na superfície polida e (C) depósito de prata na superfície do grão.

A interpretação dos dados obtidos para a deposição de prata nos eletrodos de arsenopirita deve levar em conta a presença dos compostos de arsênio. Como foi observado na seção 3.1.3, para o potencial de corte anódico $E_{\lambda a} = 0,7 \text{ V}$ o pico cIII não é observado (Fig. 3.98- linha tracejada). A curva obtida para o eletrodo de arsenopirita apresenta uma diminuição brusca na quantidade de enxofre para potenciais maiores que $0,7 \text{ V}$ e foi sugerido que a presença do As_2S_3 na superfície do eletrodo dificulta a redução do enxofre. Desta forma, a investigação da deposição de prata nestes eletrodos foi realizada para $E_{\lambda a} \leq 0,7 \text{ V}$ e para $E_{\lambda a} > 0,7 \text{ V}$.

Fig. 3.98. Voltamograma da arsenopirita para potenciais de corte anódico menores que 0,7 V: (---) em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5 e (—) em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ .

Pode-se observar que, após a imersão na solução de prata, o valor do potencial de circuito aberto desloca-se para potenciais mais positivos (Fig. 3.98 - linha contínua). Durante a oxidação surge o pico de corrente $A'''1$ correspondente à reação (3.38) e na varredura inversa, observa-se o pico de corrente $C'''1$, em aproximadamente 0,5 V, devido à deposição de prata elementar na superfície do eletrodo. O aparecimento do pico $C'''1$, em solução livre de prata sugere que a deposição de prata elementar no eletrodo de arsenopirita é maior. Os picos de corrente $C'''2$ e $A'''2$, associados à reação (3.37) são claramente identificados. Entretanto, como no caso da pirrotita, os picos $A'''2$ e $C'''2$ encontram-se em potenciais mais negativos. Este fato leva a crer que a formação de sulfeto de prata na superfície de arsenopirita ocorre de forma semelhante à observada para a pirrotita, possivelmente devido à ausência de grupos S_2^{2-} na estrutura cristalina destes minerais.

Fig. 3.99. Voltamograma da arsenopirita para potenciais de corte anódico maiores que 0,7 V: (---) em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5 e (—) em solução de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ .

Para $E_{\lambda a} > 0,7$ V, observa-se inicialmente o pico de corrente $A'''1$, referente à oxidação da prata elementar (Fig. 3.99 - linha contínua). No sentido dos potenciais negativos, aparecem os picos de corrente $C'''1$ e $C'''2$ associados à redução dos íons Ag^+ e do Ag_2S , respectivamente. O pico de corrente $A'''2$ não é observado o que corrobora a idéia de que a presença do As_2S_3 desfavorece a redução do enxofre e, conseqüentemente, a reação entre o H_2S e a prata elementar formada na redução do sulfeto de prata.

Quando se inicia a varredura no sentido dos potenciais negativos (Fig. 3.100a), pode-se constatar que, durante a imersão, ocorre a formação do sulfeto de prata e como, nestas condições, não há formação de As_2S_3 , o pico de corrente $A'''2$ é observado. Quando se utiliza uma solução contendo íons Ag^+ no ensaio potenciodinâmico (Fig. 3.100b), verifica-se que o potencial de circuito aberto, neste caso, também coincide com o registrado nas curvas das figuras 3.98 e 3.99. A presença dos picos de corrente $A'''1$ e $C'''1$, associados à reação (3.38), e $A'''2$ e $C'''2$,

relativos à reação (3.37), indica que, durante o ensaio potenciodinâmico ocorre a formação tanto de Ag^0 como de sulfeto de prata na superfície dos eletrodos de FeAsS .

Fig. 3.100. Voltamograma da arsenopirita em solução de ácido acético/acetato de sódio: (a) após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ , iniciando-se a varredura no sentido dos potenciais negativos e (b) em solução de ácido acético/acetato de sódio, $\text{pH} = 4,5$, contendo 10^{-3} M de Ag^+ .

Variando-se o tempo de imersão entre 1 e 20 minutos, observou-se que o pico de corrente $\text{A}'''1$, associado à oxidação da prata metálica, sempre aparece na primeira varredura, o que indica que núcleos de Ag^0 se formam sobre a superfície antes da formação do sulfeto de prata (Fig. 3.94).

3.9.4. Eletrodos de $\text{FeS}_2/\text{FeS}/\text{Ag}^+$

A figura 3.101 mostra a superfície de um eletrodo construído com 20% de pirrotita e 80% de pirita, após imersão em solução de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . O depósito nos grãos de pirita é menos intenso e só é observado com maior aumento. Quando os grãos de pirita (A) se encontram nas proximidades de um grão de pirrotita (B), os núcleos de prata depositam-se, preferencialmente, no FeS . O depósito preferencial pode ser devido às interações galvânicas que ocorrem entre os grãos em contato. Como resultado da formação da pilha, um filme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se formaria na superfície dos grãos de pirita, enquanto que a superfície dos grãos de pirrotita ficaria recoberta por uma camada rica em enxofre (Fig. 3.36). Como a interação dos íons Ag^+ se dá com os átomos de S da superfície, a superfície de pirrotita oferece condições mais favoráveis à deposição.

Fig. 3.101. Micrografia da superfície do eletrodo construído com 20% pirrotita e 80% pirita, após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 460X.

Fig. 3.102. Detalhe da superfície do eletrodo construído com 20% pirrotita (A) e 80% pirita (B), após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 2500X.

Fig. 3.103. Micrografia da superfície do eletrodo construído com 80% pirrotita (A) e 20% pirita (B), após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 3100X.

A figura 3.102 mostra em detalhe o depósito de prata no grão de pirrotita (A). O crescimento do núcleo ocorre de forma semelhante à observada nos eletrodos construídos somente com FeS, ou seja, a interação se dá em sítios isolados e o crescimento dos núcleos tem a forma de dendritos.

Aumentar a quantidade de pirrotita na superfície dos eletrodos, para 40% e 60%, não muda o tipo de depósito. Pequenos núcleos com distribuição aleatória na superfície da pirita e um depósito mais intenso, com crescimento dendrítico na pirrotita, continuam sendo observados. Quando se utilizam eletrodos com 80% de pirrotita, observa-se uma pequena mudança no padrão do depósito. Os núcleos sobre os grãos de pirita praticamente desaparecem e o depósito se concentra, exclusivamente, nos grãos de pirrotita (Fig. 3.103). Porém, a quantidade de núcleos observados na superfície do FeS é menor do que a observada nos eletrodos construídos com menor porcentagem de pirrotita. A menor quantidade de Ag_2S encontrada pode ser devida ao aumento do pH na superfície do eletrodo, que desfavorece a formação do filme rico em enxofre, e portanto, a interação com a prata. A figura 3.103 mostra um núcleo de prata crescido em um grão de pirrotita (A) e o grão de pirita praticamente livre de prata (B). Os pontos claros sobre o grão de pirita (C) foram analisados por espectroscopia de emissão de raios X e são constituídos apenas por enxofre (Fig. 3.104).

Fig. 3.104. Espectro de emissão de raios X dos pontos claros sobre os grãos de pirita (Fig. 3.103 (C)) nos eletrodos construídos com 80% de pirrotita e 20% de pirita.

A figura 3.105 mostra os voltamogramas dos eletrodos construídos com 20%, 40%, 60% e 80% de pirrotita, após imersão em solução contendo 10^{-3} M de íons Ag^+ , por 10 minutos. Observa-se que com o aumento da quantidade de FeS a corrente do pico C'2 aumenta. Quando se atinge a quantidade de 80% de pirrotita, a quantidade de sulfeto de prata reduzida diminui, indicando que a interação com a prata ocorre nos sítios de enxofre que são menos numerosos devido ao aumento do pH local. O pico de corrente A'1 diminui com o aumento da porcentagem de pirrotita, o que indica que a formação de prata elementar deve ocorrer preferencialmente na superfície dos grãos de pirita. Na segunda varredura anódica surgem os picos de corrente A'2 e A'3, associados à reação da prata metálica com o H_2S e os tiocompostos presentes na superfície dos eletrodos. A corrente destes picos depende da quantidade de sulfeto de prata reduzida no pico C'2.

Fig. 3.105. Voltamogramas dos eletrodos construídos com (—) 20% de pirrotita, (—) 40% de pirrotita, (—) 60% de pirrotita e (—) 80% de pirrotita, após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ .

3.9.5. Eletrodos de $\text{FeS}_2/\text{FeAsS}/\text{Ag}^+$

Nos eletrodos construídos com combinações pirita/arsenopirita observou-se que as interações com os íons prata ocorrem, preferencialmente, nos grãos de arsenopirita para todas as composições. Este resultado é devido às interações galvânicas entre os grãos em contato, a circuito aberto, que resultam na formação de uma camada rica em enxofre na superfície da arsenopirita.

A figura 3.106 mostra a superfície do eletrodo construído com 80% de arsenopirita. Nestes eletrodos a prata se concentra nos grãos de arsenopirita (A) e (C). Sítios de prata sobre a pirita não são observados (B). Os pontos claros sobre a superfície da pirita são cristais de enxofre que foram identificados por microanálise.

Fig. 3.106. Micrografia da superfície do eletrodo construído com 20% arsenopirita e 80% pirita, após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 810X.

É interessante notar que, dependendo do plano cristalino exposto nos grãos de arsenopirita, o depósito de prata varia. No grão marcado com (A), observam-se núcleos de prata metálica, como havia sido

observado nos eletrodos de mineral polido (ver figuras 3.94 e 3.107(A)). No grão marcado com (C) observa-se a formação de uma rede de dendritos delgados que se espalham sobre toda a superfície (ver figuras 3.95 e 3.107(C)). Desta forma, pode-se sugerir que a densidade do empacotamento atômico tem influência sobre as interações FeAsS/Ag^+ .

Fig. 3.107 Detalhes (A) e (C) da superfície do eletrodo construído com 80% arsenopirita e 20% pirita, após imersão por 10 minutos em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 . Aumento 3100X.

Fig. 3.108. Representação da estrutura cristalina da arsenopirita.

A diferença no tipo de depósito observado pode ser explicada pela observação da estrutura cristalina do mineral (Fig. 3.108). Quando a clivagem ocorre na direção a , a menor quantidade de átomos de enxofre exposta favorece a redução dos íons Ag^+ na superfície do mineral. Quando

a clivagem ocorre expondo o plano c , a formação de Ag_2S prevalece, devido à presença de maior quantidade de átomos de enxofre na superfície do FeAsS .

Os voltamogramas dos eletrodos construídos com 20%, 40%, 60% e 80% de arsenopirita, após imersão em solução de ácido acético/acetato de sódio contendo 10^{-3} M de AgNO_3 , são mostrados na figura 3.109. Observa-se que o aumento na quantidade de arsenopirita faz com que a corrente do pico $A'''1$ aumente. O pico de corrente $C'''1$, associado à redução da prata metálica, é sempre observado, o que indica que a presença da arsenopirita favorece a deposição de Ag^0 . O pico de corrente $C'''2$ não mostra um aumento significativo, como o observado nas combinações pirita/pirrotita, indicando que a presença de arsenopirita na superfície não favorece as interações Ag^+/S . Na varredura anódica subsequente, verifica-se que o pico $A'''2$ só é registrado nos voltamogramas dos eletrodos que contém pouca quantidade de FeAsS . Este fato sugere que a presença de arsenopirita e a formação de compostos insolúveis de arsênio desfavorecem a formação de H_2S .

Fig. 3.109. Voltamogramas dos eletrodos construídos com (—) 20% de arsenopirita, (—) 40% de arsenopirita, (—) 60% de arsenopirita e (—) 80% de arsenopirita, após imersão em solução contendo 10^{-3} M de Ag^+ .

Visto que a formação de sulfeto de prata foi relacionada à quantidade de enxofre elementar presente, foram calculadas as quantidades relativas de S e Ag_2S formados pelos eletrodos após a imersão, por 10 minutos em solução contendo 1 mM de íons Ag^+ . O cálculo efetuado segue os mesmos procedimentos descritos anteriormente, com exceção de que antes de cada ensaio foi feita troca da solução, para evitar a interferência de íons prata presentes na solução após cada ensaio potenciodinâmico.

A figura 3.110 mostra a variação do quociente Q_a/Q_c dos eletrodos mistos em função da composição dos eletrodos. Nota-se que os produtos da interação com a prata causam uma diminuição na reatividade dos eletrodos, especialmente os constituídos por pirita e arsenopirita.

Fig. 3.110. Variação da razão Q_a/Q_c com o potencial de corte anódico dos eletrodos: (▲) pirita/arsenopirita, (■) pirita/pirrotita, (△) pirita/arsenopirita/prata e (□) pirita/pirrotita/prata.

A comparação entre as quantidades de enxofre e Ag_2S geradas pelos eletrodos mistos é mostrada na figura 3.111. As misturas contendo pirrotita geram maior quantidade de enxofre que os eletrodos pirita/arsenopirita (Fig.3.111a) e a formação de Ag_2S é consideravelmente maior (Fig.3.111b). Pode-se notar que, mesmo com o filme $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{S}$ depositado, o máximo registrado para a composição de 60% de pirrotita permanece.

Fig. 3.111. Variação da %S e da razão Q_{Ag_2S}/Q_a com a composição dos eletrodos, após imersão em solução 1 mM de íons Ag^+ por 10 min, $E = 0,9$ V. (Δ) pirita/arsenopirita/prata e ($\square$) pirita/pirrotita/prata.

Dos resultados obtidos, após a interação com os íons Ag^+ , pode-se sugerir que:

- (i) durante a imersão formam-se tanto prata elementar como sulfeto de prata, dependendo da quantidade de enxofre na superfície do eletrodo e do tempo de imersão,
- (ii) nos eletrodos de pirrotita ocorre a formação de sulfeto de prata, e a possível espécie $\alpha-Ag_2S$.
- (iii) nos eletrodos de arsenopirita a formação da espécie $\alpha-Ag_2S$ ocorre paralelamente à formação de núcleos de prata metálica.
- (iv) a presença de grupos S_2^{2-} pode favorecer a formação de $\beta-Ag_2S$ durante a imersão.

3.10. A influência das propriedades semicondutoras dos minerais nas interações sulfeto/prata

A deposição de um íon metálico em um substrato é função da transferência de massa, da velocidade de transferência de carga e do mecanismo de nucleação e crescimento do depósito. No caso de eletrodos semicondutores se deve ainda considerar a influência da região espaço-carga na distribuição de corrente da superfície. A concentração de portadores de carga na superfície varia com o potencial do eletrodo. Os elétrons devem estar disponíveis na superfície para reduzir o metal em solução e deve haver uma concentração crítica de elétrons para causar a interação com os íons em solução e dar início à nucleação de um depósito metálico. Desta forma, a possibilidade de deposição do íon metálico vai depender da concentração efetiva de elétrons na superfície, no potencial de equilíbrio do metal a ser depositado. Considera-se $n_s = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ como sendo a concentração crítica acima da qual a deposição ocorre espontaneamente [203].

$$n_s = N_c \exp[-(E_c - E_{bp})e_0/kT] \quad (3.43)$$

Fig. 3.112. Diagramas de energia dos três minerais considerando os níveis de energia dos sistemas Ag^+/Ag , $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}/\text{H}_2\text{S}$ e $\text{Ag}^+/\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}$.

Para verificar o papel das propriedades elétricas dos minerais nas interações sulfetos/prata, níveis de energia foram associados aos pares redox que correspondem aos sistemas: Ag^+/Ag , $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}/\text{H}_2\text{S}$ e $\text{Ag}^+/\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}$ (Fig. 3.112).

3.10.1. pirita

O diagrama da figura 3.112 mostra que os níveis de energia dos sistemas (1) e (2) encontram-se entre as bandas de condução e valência do mineral, indicando que tanto a formação de Ag^0 como a de Ag_2S são possíveis a circuito aberto. De fato, nos voltamogramas da pirita, os picos de corrente (A'1 e C'2) associados a estas reações foram registrados. Nas observações no microscópio eletrônico de varredura não foram identificados núcleos de prata metálica. O nível de energia do sistema (3) encontra-se pouco abaixo da banda de valência do mineral, mas nenhum pico de corrente foi registrado neste potencial. É possível que a corrente a_1 , associada à formação de sulfato, encubra a corrente relativa a este processo. Para verificar estas observações, estimou-se o valor do número de portadores de carga na superfície, n_s (equação 3.43), nos potenciais de equilíbrio dos sistemas considerados (Tab. 3.14). O valor de n_s calculado no potencial de circuito aberto é igual a 10^{10} cm^{-3} .

Tab. 3.14. Estimativa do número de portadores de carga, n_s , na superfície da pirita, nos potenciais de equilíbrio dos sistemas considerados, utilizando-se a equação 3.43.

sistema	E_T / V	n_s / cm^{-3}
(1) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}/\text{H}_2\text{S}$	-0,33	10^{21}
(2) Ag^+/Ag	0,62	10^5
(3) $\text{Ag}^+/\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}$	0,83	10^1

A circuito aberto a quantidade de elétrons na superfície é suficiente para que as reações dos sistemas (2) e (3) ocorram espontaneamente. A reação (1) é favorecida termodinamicamente, então pode-se esperar que parte da prata elementar pela reação (2) seja rapidamente convertida em sulfeto. Esta hipótese poderia explicar porque não se observa prata elementar nas micrografias. Além disto, é bom lembrar que a formação de sulfeto de prata pode ocorrer quimicamente pela interação dos íons Ag^+ com o H_2S formado a circuito aberto.

Calculando-se o valor de n_s nos potenciais termodinâmicos correspondentes aos sistemas considerados observa-se que a redução do Ag_2S é favorecida pela quantidade de elétrons na superfície (10^{21} cm^{-3}). Já no potencial de 0,62 V a quantidade de elétrons na superfície é pequena (10^5 cm^{-3}) e não é suficiente para promover a redução dos íons Ag^+ na superfície, o que pode explicar porque o pico de redução dos íons Ag^+ não é observado nos voltamogramas (Fig. 3.105). O valor estimado do número de portadores de carga no potencial de 0,83 V é da ordem de 10^1 cm^{-3} , portanto a reação entre os íons prata e o enxofre elementar não deve ocorrer devido à pouca disponibilidade de elétrons na superfície. De fato, não foi observado nenhum pico de corrente neste potencial. Desta forma, pode-se sugerir que o Ag_2S reduzido no pico C_2 foi formado a circuito aberto.

Considerando, ainda, que a prata metálica pode ser formada pela interação entre os íons em solução e os intermediários de enxofre presentes na superfície ($\Delta G = -397,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) [123].:

pode-se sugerir um esquema simplificado das interações pirita/prata (Fig. 3.113).

Fig. 3.113. Esquema proposto para as interações pirita-prata a circuito aberto: (---) reações químicas e (·····) reações eletroquímicas.

O esquema proposto sugere que a interação da prata com a pirita ocorre quimicamente nos sítios das espécies oxissulfuradas e com o H_2S proveniente da dissolução do mineral a circuito aberto. A presença da prata elementar pode ser devida à interação dos íons prata com o tiossulfato e da redução de Ag^+ na superfície. Scaini e colaboradores [123] detectaram prata metálica apenas em superfícies de pirita nas quais os polissulfetos também estavam presentes, o que sugere que a reação eletroquímica de redução dos íons prata ocorre quando o H_2S e os intermediários oxissulfurados não estão disponíveis na superfície. Estas considerações estão de acordo com os resultados obtidos por meio da voltametria cíclica. A prata metálica foi detectada para tempos de imersão maiores que 10 minutos. Este seria o tempo necessário para causar uma deficiência de enxofre na superfície. O efeito catalítico da prata na dissolução do FeS_2 pode ser atribuído ao consumo das espécies intermediárias e do H_2S provenientes da decomposição do mineral.

3.10.2. pirrotita

A posição dos níveis de energia da pirrotita, quando comparada aos níveis de energia dos sistemas (1), (2) e (3) sugere que, a circuito aberto, todas as reações poderiam ocorrer (Fig. 3.112). O valor de n_s calculado no potencial de circuito aberto é igual a 10^{14} cm^{-3} . Portanto, durante a imersão, tanto a formação de Ag_2S como a deposição de prata metálica devem ocorrer. O pico de corrente A''1 foi observado nos voltamogramas (Fig. 3.91), mas nas micrografias obtidas não foram identificados sítios de prata metálica. Estimando-se o valor do número de portadores de carga na superfície (Tab. 3.15), verifica-se que, nos potenciais correspondentes aos sistemas (2) e (3), o valor de n_s é baixo e limita a formação de prata metálica e a reação eletroquímica entre o Ag^+ e o enxofre elementar na superfície. Portanto, pode-se considerar que o sulfeto de prata detectado foi formado a circuito aberto.

Tab. 3.15. Estimativa do número de portadores de carga, n_s , na superfície da pirita, nos potenciais de equilíbrio dos sistemas considerados, utilizando-se a equação 3.43.

sistema	E_T / V	n_s / cm^{-3}
(1) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}/\text{H}_2\text{S}$	-0,33	10^{21}
(2) Ag^+/Ag	0,62	10^6
(3) $\text{Ag}^+/\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}$	0,83	10^3

O esquema da figura 3.114 mostra, simplificada, as possibilidades para a interação FeS/Ag^+ . A interação química entre os íons metálicos em solução e os tiocompostos presentes na superfície também é possível. A presença do pico de corrente A''1 no ensaio potenciodinâmico pode ser explicada pelo aumento da quantidade de intermediários de enxofre na superfície causado pela aplicação do potencial ou pela presença de Ag^0 formado durante a imersão. Como este pico de corrente só aparece

para tempos de imersão maiores que 10 minutos, pode-se sugerir que as reações químicas prevalecem sobre as eletroquímicas. Por outro lado, a reação mais favorecida pelas propriedades elétricas do semiconductor é a interação dos íons Ag° com H_2S . Como após a imersão em solução de prata só foram observados núcleos de sulfeto de prata, pode-se sugerir que, a circuito aberto, os núcleos de prata elementar reagem rapidamente, formando Ag_2S .

Fig. 3.114. Esquema proposto para as interações pirrotita-prata a circuito aberto: (---) reações químicas e (---) reações eletroquímicas.

3.10.3. arsenopirita

A análise do diagrama de energia da arsenopirita mostra que tanto a formação de Ag° como de Ag_2S são possíveis a circuito aberto (Fig. 3.112). O nível de energia do sistema (2) está acima da banda de valência do mineral e sítios de prata metálica foram observados nas micrografias. Esta observação e o fato de que o pico de corrente $C'''1$ surge nos voltamogramas, para qualquer tempo de imersão, sugerem que a formação de sulfeto de prata, à partir da prata elementar sofre algum impedimento. A concentração efetiva de elétrons na superfície, a circuito aberto é da ordem de 10^{10} cm^{-3} . A tabela 3.16 mostra que o número de elétrons disponíveis na superfície para que as reações (2) e (3) ocorram é pequeno. Desta forma, pode-se sugerir que os núcleos de prata metálica observados foram formados durante a imersão. No potencial de $-0,33\text{V}$, a

quantidade de elétrons disponíveis na superfície é menor que a observada nos eletrodos de pirita e pirrotita. Além disto, a formação de H_2S é desfavorecida pela presença de sulfeto de arsênio na superfície.

Tab. 3.16. Estimativa do número de portadores de carga, n_s , na superfície da arsenopirita, nos potenciais de equilíbrio dos sistemas considerados, utilizando-se a equação 3.43.

sistema	E_T / V	n_s / cm^{-3}
(1) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}/\text{H}_2\text{S}$	-0,33	10^{10}
(2) Ag^+/Ag	0,62	10^4
(3) $\text{Ag}^+/\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}$	0,83	10^1

O esquema da figura 3.115 mostra as etapas do mecanismo de interação proposto. Observa-se que as interações são, praticamente, as mesmas observadas para a pirita e a pirrotita. Entretanto, a menor disponibilidade de átomos de enxofre, consumidos na formação de As_2S_3 , permite que as reações eletroquímicas ocorram com maior intensidade.

Fig. 3.115. Esquema proposto para as interações arsenopirita-prata a circuito aberto: (---) reações químicas e (-·-·-) reações eletroquímicas.

De uma forma geral, os esquemas apresentados consideram que a interação mineral/prata ocorre mediante a competição de vários sítios da superfície pelos íons em solução. Nos eletrodos de pirita e pirrotita, foi observado que os picos de corrente A'1 e A''1 só são observados para tempos de imersão maiores que 10 minutos. Este seria o tempo necessário para consumir o S e o $S_2O_3^{2-}$ disponíveis na superfície e permitir a ocorrência das reações eletroquímicas. Como se observa nas micrografias somente a presença de sulfeto de prata, pode-se sugerir que a formação eletroquímica do sulfeto também ocorra.

Nos eletrodos de arsenopirita a formação de H_2S é desfavorecida pela presença do sulfeto de arsênio na superfície e portanto, a interação entre o mineral e a prata deve ocorrer, principalmente, nos sítios de intermediários de enxofre. Desta forma, se observam núcleos de prata elementar para tempos de imersão menores de 10 minutos, pois a interação entre o mineral e a prata passa a ser controlada pelos parâmetros elétricos mais rapidamente.

A quantidade íons prata em solução tem um papel importante no aumento da velocidade de dissolução dos sulfetos. O consumo de H_2S e de $S_2O_3^{2-}$ deve causar um aumento na velocidade de dissolução dos minerais. Se forem utilizadas quantidades insuficientes o consumo será desprezível, limitando o efeito catalítico.

3.10.4. interações $FeS_2/FeS/Ag^+$ e $FeS_2/FeAsS/Ag^+$

Comparando-se os níveis de energia dos pares redox em solução com os níveis de energia dos eletrodos construídos com combinações de pirita/pirrotita, observa-se que o aumento da quantidade de pirrotita na superfície diminui o valor da energia de banda proibida mas não desfavorece as reações (2) e (3) que são consumidoras de elétrons (Fig. 3.116).

Fig. 3.116. Diagramas de energia dos eletrodos pirita-pirrotita considerando os níveis de energia dos sistemas Ag^+/Ag , $Ag_2S/Ag/H_2S$ e $Ag^+/S/Ag_2S$: (a) 20% de pirrotita, (b) 40% de pirrotita, (c) 60% de pirrotita e (d) 80% de pirrotita.

O aumento da quantidade de arsenopirita não deve influenciar as interações prata/superfície, quando se trata da influência das propriedades elétricas (Fig. 3.117). A diminuição do valor da energia de banda proibida é pequeno e não prejudica os processos que ocorriam quando somente a pirita estava presente. Desta forma, pode-se sugerir que a influência da arsenopirita nas interações prata/superfície está restrita à maior ou à menor quantidade de sulfetos de arsênio presentes na superfície.

Fig. 3.117. Diagramas de energia dos eletrodos pirita-arsenopirita considerando os níveis de energia dos sistemas Ag^+/Ag , $Ag_2S/Ag/H_2S$ e $Ag^+/S/Ag_2S$: (a) 20% de arsenopirita, (b) 40% de arsenopirita, (c) 60% de arsenopirita e (d) 80% de arsenopirita.

A tabela 3.17 mostra que os eletrodos construídos com combinações de minerais têm comportamento semelhante ao dos minerais isolados. A circuito aberto, a presença de pirrotita causa um aumento da ordem de 100 vezes na concentração efetiva de elétrons na superfície, até a quantidade de 60% de pirrotita. Estas condições favorecem as interações mineral-prata. Quando se atinge a quantidade de 80% de pirrotita, a quantidade de elétrons disponíveis diminui. O aumento do pH local, nesta combinação, pode mudar a curvatura das bandas; entretanto, de uma forma geral, a presença de pirrotita otimiza a deposição de prata a circuito aberto.

Nos potenciais termodinâmicos dos sistemas considerados, nota-se que a redução do Ag_2S ocorre de forma semelhante à que ocorreria em um substrato metálico ($E = -0,33$ V) e no potencial de 0,83 V a quantidade de elétrons na superfície é desprezível. A deposição de prata

elementar também não é favorecida. Estas observações confirmam os dados experimentais obtidos por meio da voltametria cíclica (Fig. 3.105).

Tab. 3.17. Estimativa do número de portadores de carga, n_s , na superfície da pirita a circuito aberto e nos potenciais de equilíbrio dos sistemas considerados, utilizando-se a equação 3.44.

eletrodo	n_s / cm^{-3} $E = E_{ca}$	n_s / cm^{-3} $E = -0,33 \text{ V}$	n_s / cm^{-3} $E = 0,62 \text{ V}$	n_s / cm^{-3} $E = 0,83 \text{ V}$
20% pirrotita	10^{12}	10^{20}	10^4	10^1
40% pirrotita	10^{12}	10^{20}	10^4	10^1
60% pirrotita	10^{12}	10^{20}	10^4	10^1
80% pirrotita	10^{11}	10^{20}	10^4	10^1
20% arsenopirita	10^9	10^{20}	10^4	10^{-1}
40% arsenopirita	10^8	10^{19}	10^3	10^{-1}
60% arsenopirita	10^8	10^{19}	10^3	10^{-1}
80% arsenopirita	10^7	10^{19}	10^3	10^{-1}

As combinações pirita-arsenopirita desfavorecem as interações substrato-prata a circuito aberto (Tab. 3.17). Quanto maior a quantidade de arsenopirita na superfície, menor é a quantidade de elétrons disponíveis para promover a redução dos íons em solução. No potencial termodinâmico correspondente ao sistema (1), não há as restrições esperadas num semicondutor. Apesar da diminuição do valor de n_s , a quantidade de elétrons disponíveis ainda é apreciável (10^{19} cm^{-3}). Os voltamogramas obtidos não apresentam nenhum pico de corrente catódica no potencial de 0,83 V já que, como mostra a tabela 3.17, não há elétrons disponíveis para promover a formação de Ag_2S neste potencial. No

potencial de 0,62 V a superfície também não oferece condições favoráveis para a redução dos íons Ag^+ .

De uma maneira geral, pode-se concluir que as combinações pirita-pirrotita otimizam as interações com os íons Ag^+ , tanto por oferecer maior quantidade de sítios de enxofre para as interações químicas como por apresentar maior quantidade de elétrons na superfície a circuito aberto. Por outro lado a presença de arsenopirita prejudica as interações com a prata já que causa uma diminuição na concentração efetiva de elétrons na superfície. Além disto, a formação de sulfetos de arsênio limita a quantidade de enxofre disponível para as interações químicas com os íons em solução.

Conclusões

Com base nos dados obtidos, empregando voltametria cíclica, medidas de capacitância, medidas fotoeletroquímicas e microscopia eletrônica de varredura, constatou-se que:

o comportamento eletroquímico dos minerais isolados

- ✓ Nos eletrodos de **pirita**, em potenciais logo acima do potencial de circuito aberto, uma monocamada de $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ é formada. Os átomos de ferro e grupos S_2^{2-} que permanecem na superfície formam uma camada, deficiente em ferro. Estas duas fases juntas causam a passivação do mineral. Com o aumento do potencial, as reações de oxidação prosseguem, removendo ferro de sítios mais profundos e a difusão na fase sólida poderia ser a etapa determinante da velocidade de reação. Acima de um potencial crítico, a superfície começa a se decompor.
- ✓ Para o eletrodo de **pirrotita**, pode-se propor que em um primeiro estágio a decomposição do mineral geraria íons ferrosos, com conseqüente acúmulo de enxofre na superfície do eletrodo. A camada de enxofre desfavoreceria a difusão dos íons Fe^{2+} , que permaneceriam na superfície, sendo oxidados e formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Com o prosseguimento das reações, em potenciais mais positivos, ocorreria então a formação de tiosulfato e a decomposição da superfície.
- ✓ Nos eletrodos de **arsenopirita**, em potenciais próximos do potencial de circuito aberto, uma monocamada de óxido/hidróxido de ferro se forma, deixando, na superfície do mineral, átomos de arsênio e enxofre, que formariam uma fase metaestável de estequiometria $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{S}_2$. A passivação seria causada por estas duas fases. Com o aumento do potencial a fase constituída por sulfetos de arsênio se decompõe formando arsenatos.
- ✓ Do cálculo das quantidades relativas de SO_4^{2-} , S e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se conclui que a pirita, entre os minerais estudados, é a que produz mais sulfato. A quantidade de hidróxido de ferro produzido pela pirrotita é maior que a obtida da pirita e da arsenopirita. A presença do As_2S_3 na superfície deste eletrodo dificulta a redução do enxofre.

a influência das combinações pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita:

- ✓ Os dados obtidos mostram que, em potenciais próximos de E_{ca} , as reações que produzem enxofre e Fe(III) predominam. Acima de 0,8 V, tem início a oxidação de S e/ou $S_2O_3^{2-}$ gerando sulfato para os três eletrodos, além da oxidação do As_2S_3 nos eletrodos que contém arsenopirita. Esta transição não é instantânea e mostra que a dissolução dos minerais é lenta, especialmente a da pirita e a da arsenopirita, para potenciais menores que 0,8 V. Nas misturas que contém pirrotita, o intervalo de transição se desloca para potenciais mais positivos, entre 0,8 e 1,0 V, indicando que a presença de pirrotita na superfície desfavorece a produção de sulfato.
- ✓ Verificou-se que, desde que a concentração de íons férricos nas vizinhanças do eletrodo seja maior que 10^{-4} M, correntes galvânicas podem interferir na oxidação dos eletrodos combinados no intervalo de potenciais entre o potencial de circuito aberto e 0,8 V. O aumento da %S nos eletrodos pirita/pirrotita não é consequência do contato elétrico entre os grãos, após aplicação de potencial.
- ✓ As estruturas cristalinas da pirrotita e da arsenopirita desfavorecem a produção de sulfato.
- ✓ Das medições do pH de soluções de pirita, pirrotita e das misturas pirita/pirrotita e pirita/arsenopirita em água concluiu-se que a presença da pirita na mistura dos minerais pode abaixar o pH local favorecendo a decomposição do tiosulfato. Para quantidades de pirita menores que 40%, o aumento do pH da superfície pode, também, promover a oxidação do enxofre, formando espécies oxissulfuradas.

a influência das propriedades semicondutoras na dissolução dos minerais

- ✓ Durante a dissolução do FeS, a quebra da ligação Fe-S pode resultar na formação do radical $S\bullet$ e a subsequente formação de enxofre.
- ✓ Considerando a estrutura da arsenopirita propõe-se um mecanismo, análogo ao proposto para a pirita, no qual em uma primeira etapa ocorre a interação da água (ou OH^-). Os grupos OH se distribuem na superfície do

mineral em direção aos sítios aniônicos e, à medida que a hidroxilação da superfície ocorre, o grupo OH participa da oxidação do grupo As-S.

- ✓ Os valores dos potenciais de bandas planas estimados pelos dois métodos (Gärtner e Mott-Shottky) são próximos. Desta forma, pode-se estabelecer que em meio de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio, $\text{pH} = 4,5$, o nível de Fermi dos minerais está vinculado ao potencial de redução do eletrólito. O potencial de circuito aberto é determinado pela presença de óxidos/hidróxidos de ferro na superfície dos eletrodos.
- ✓ A queda na condutividade causada pela diferença de potencial dos minerais na junção ou o aniquilamento de elétrons na superfície causado pelo contato dos dois minerais causam um aumento no valor da capacitância para cada potencial aplicado, o deslocamento do E_{bp} dos eletrodos no sentido dos potenciais mais negativos e uma diminuição no número de portadores de carga.
- ✓ Sob iluminação, os valores de E_{ca} e E_{bp} dos eletrodos se deslocam para valores mais positivos, devido às interações entre os grãos em contato. Com o aumento da porcentagem de pirrotita ocorre uma diminuição na fotocorrente registrada. Já a adição de arsenopirita, provoca um aumento nos fotoefeitos observados.
- ✓ A pirrotita é o mineral que apresenta menor fotocorrente pois gera menos buracos na camada de depleção, L_{sc} , e menor quantidade de buracos que difundem de uma distância L_p . Portanto, a presença de FeS desfavorece a obtenção de fotocorrente. Nos eletrodos de pirita/arsenopirita, maior quantidade de buracos chega à superfície e portanto a fotocorrente nestes eletrodos é maior.
- ✓ O rendimento quântico dos minerais é pequeno. A adição de pirrotita faz diminuir a eficiência dos eletrodos enquanto que a adição de arsenopirita favorece a resposta fotoeletroquímica das superfícies.
- ✓ O aumento da quantidade de pirrotita na superfície faz com que a energia de banda proibida diminua. A mistura pirita/pirrotita para qualquer composição deve favorecer a produção de enxofre em detrimento da de sulfato. Quando se utiliza eletrodos pirita/arsenopirita não se observam variações a circuito aberto.

o processo de deposição de prata nos três minerais

- ✓ O contato com os íons prata no eletrólito não produz modificações morfológicas significativas na superfície dos eletrodos.
- ✓ O hábito cristalino dos cristais formados pela prata na superfície da pirita indica a presença de $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Nos eletrodos de pirrotita e arsenopirita se observa a presença de núcleos com hábito cristalino bipiramidal dos cristais formados, indicando a formação de $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ou acantita.
- ✓ A formação de sítios de prata isolados na superfície da arsenopirita depende do plano de clivagem do grão.
- ✓ O valor do E_{ca} , após interação com a prata, desloca-se para potenciais mais positivos; portanto, o contato entre os minerais e os íons Ag^+ torna a superfície do eletrodo mais nobre, devido à presença de um composto na superfície do eletrodo.
- ✓ Ficou demonstrado que sulfeto de prata e prata elementar podem ser identificados pela observação dos voltamogramas.

a influência das combinações FeS_2/FeS e $\text{FeS}_2/\text{FeAsS}$ na deposição de prata

- ✓ Com o aumento da quantidade de FeS , a quantidade de sulfeto de prata aumenta. Quando se atinge a quantidade de 80% de pirrotita, a quantidade de sulfeto de prata reduzida diminui, indicando que a interação com a prata ocorre nos sítios de enxofre que são menos numerosos, devido ao aumento do pH local.
- ✓ Nos eletrodos construídos com combinações de minerais, as interações com os íons prata ocorrem, preferencialmente, nos grãos de pirrotita ou arsenopirita, para todas as composições. Este resultado é devido às interações galvânicas entre os grãos em contato, a circuito aberto, que resultam na formação de uma camada rica em enxofre na superfície dos sulfetos de menor potencial de repouso.
- ✓ A presença de arsenopirita, e consequente formação de compostos insolúveis de arsênio, desfavorece a formação de H_2S . As misturas contendo pirrotita geram maior quantidade de enxofre que os eletrodos

pirita/arsenopirita e a formação de Ag_2S é consideravelmente maior. Durante a imersão formam-se tanto prata elementar como sulfeto de prata para todas as combinações, dependendo da quantidade de enxofre na superfície do eletrodo e do tempo de imersão.

a influência das propriedades semicondutoras dos minerais nas interações sulfeto/prata

- ✓ A interação mineral/prata ocorre mediante a competição de vários sítios da superfície pelos íons em solução. Nos eletrodos de pirita e pirrotita, a deposição de prata metálica só é detectada após o tempo necessário para consumir o S e o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ disponíveis na superfície e permitir a ocorrência das reações eletroquímicas.
- ✓ Nos eletrodos de arsenopirita, a formação de H_2S é desfavorecida pela presença do sulfeto de arsênio na superfície e, portanto, a interação entre o mineral e a prata passa a ser controlada pelos parâmetros elétricos mais rapidamente.
- ✓ A quantidade de íons prata em solução tem um papel importante no aumento da velocidade de dissolução dos sulfetos. O consumo de H_2S e de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ deve causar o aumento na velocidade de dissolução dos minerais. Se forem utilizadas quantidades insuficientes o consumo será desprezível, limitando o efeito catalítico

interações $\text{FeS}_2/\text{FeS}/\text{Ag}^+$ e $\text{FeS}_2/\text{FeAsS}/\text{Ag}^+$

- ✓ De uma maneira geral, pode-se concluir que as combinações pirita-pirrotita otimizam as interações com os íons Ag^+ , tanto por oferecer maior quantidade de sítios de enxofre para as interações químicas como por apresentar maior quantidade de elétrons na superfície a circuito aberto. Por outro lado a presença de arsenopirita prejudica as interações com a prata, já que causa uma diminuição na concentração efetiva de elétrons na superfície. Além disto, a formação de sulfetos de arsênio limita a quantidade de enxofre disponível para as interações químicas com os íons em solução.

Sugestões para trabalhos posteriores

A relação sulfato/enxofre produzidos durante a oxidação tem sido objeto de estudo de vários autores devido à interferência do enxofre elementar nos processos hidrometalúrgicos. A presença de enxofre inibe a oxidação dos sulfetos e a complexação do ouro com cianeto, o que leva à busca de métodos para aumentar a produção de sulfato na oxidação.

O conhecimento das interações entre os minerais sulfetados permite interferir na razão sulfato/enxofre resultante de sua dissolução e na deposição de metais em suas superfícies. Os estudos das interações entre minerais, com a utilização de uma amostragem mais representativa, permitiria otimizar os processos de dissolução e contribuir para o entendimento das transformações a que o substrato é submetido na presença dos fluidos hidrotermais. Desta forma, para o prosseguimento das investigações pode-se sugerir alguns caminhos:

- ✍ para obter condições experimentais mais próximas das encontradas na natureza seria conveniente realizar os experimentos na presença de ligantes, como cloreto;
- ✍ as interações metal/sulfeto podem ser investigadas em soluções contendo outros metais preciosos ou de interesse econômico e, também, na presença de metais pesados;
- ✍ as propriedades semicondutoras podem ser exploradas não só no sentido de controlar a dissolução, mas também de compreender a formação dos depósitos;
- ✍ as propriedades fotoeletroquímicas podem ser utilizadas para investigar as características dos depósitos formados.

Resumo

Foram realizados estudos do comportamento eletroquímico de eletrodos de pirita, pirrotita e arsenopirita em meio ácido. A investigação incluiu tanto a dissolução dos minerais (isolados ou combinados dois a dois) como o estudo da deposição de íons prata sobre eles, levando em consideração as propriedades semicondutoras de cada um.

Com base nos dados obtidos, empregando voltametria cíclica, medidas de capacitância, medidas fotoeletroquímicas e microscopia eletrônica de varredura, foram propostos mecanismos de dissolução para cada mineral.

A oxidação dos três minerais em função dos produtos obtidos foi avaliada a partir das quantidades relativas de SO_4^{2-} , S e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e constatou-se que a quantidade relativa de sulfato produzida pela pirita é maior que a quantidade obtida do eletrodo de pirrotita. A arsenopirita apresenta comportamento intermediário. O hidróxido de ferro produzido pela pirrotita é maior que o obtido da pirita e da arsenopirita. A presença do As_2S_3 na superfície do eletrodo de arsenopirita dificulta a redução do enxofre.

Os dados obtidos com os eletrodos mistos mostram que, em potenciais próximos de E_{ca} , as reações que produzem enxofre e $\text{Fe}(\text{III})$ predominam. Acima de 0,8 V, tem início a oxidação de S e/ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gerando sulfato para os três eletrodos, além da oxidação do As_2S_3 nos eletrodos que contém arsenopirita. A presença da pirita na mistura dos minerais, em quantidade maior que 60%, pode abaixar o pH local favorecendo a decomposição do tiossulfato.

Os valores dos potenciais de bandas planas foram estimados com base nos modelos de Gärtner e Mott-Shottky e o valor da energia de banda proibida, de cada mineral e dos eletrodos mistos, foi avaliado. Foi estabelecido que, em meio de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio, pH = 4,5, o nível de Fermi dos minerais está vinculado ao potencial de redução do eletrólito. O potencial de circuito aberto é determinado pela presença de óxidos/hidróxidos de ferro na superfície dos eletrodos.

Sob iluminação todos os eletrodos apresentaram fotoefeitos. Com o aumento da porcentagem de pirrotita ocorre uma diminuição na fotocorrente registrada. Já a adição de arsenopirita, provoca um aumento nos fotoefeitos observados. A adição de pirrotita faz diminuir a eficiência quântica dos

eletrodos enquanto que a adição de arsenopirita favorece a resposta fotoeletroquímica das superfícies.

O aumento da quantidade de pirrotita na superfície faz com que a energia de banda proibida diminua. A mistura pirita/pirrotita para qualquer composição deve favorecer a produção de enxofre em detrimento da de sulfato. Quando se utiliza eletrodos de pirita/arsenopirita não se observam variações a circuito aberto.

A investigação sobre a deposição de íons prata sobre os eletrodos mostrou que o contato com os íons metálicos em solução não produz modificações morfológicas significativas na superfície dos eletrodos. A prata metálica e os sulfetos de prata formados são incorporados em pequenos núcleos espalhados pela superfície. Ficou demonstrado que sulfeto de prata e prata elementar podem ser identificados pela análise dos voltamogramas.

Nos eletrodos construídos com combinações de minerais as interações com os íons prata ocorrem, preferencialmente, nos grãos de pirrotita ou arsenopirita para todas as composições. A interação mineral/prata ocorre mediante a competição de vários sítios da superfície pelos íons em solução. A quantidade de íons prata em solução tem um papel importante no aumento da velocidade de dissolução dos sulfetos. O consumo de H_2S e de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ deve causar o aumento na velocidade de dissolução dos minerais. De uma maneira geral, pode-se concluir que as combinações pirita-pirrotita otimizam as interações com os íons Ag^+ , tanto por oferecer maior quantidade de sítios de enxofre/intermediários para as interações químicas como por apresentar maior quantidade de elétrons na superfície a circuito aberto. Por outro lado a presença de arsenopirita prejudica as interações com a prata já que causa uma diminuição na concentração efetiva de elétrons na superfície. Além disto, a formação de sulfetos de arsênio limita a quantidade de enxofre disponível para as interações químicas com os íons em solução.

Abstract

The electrochemical behavior of iron sulfides, pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite was studied in acetic acid/sodium acetate buffer, pH = 4.5. The investigations included the dissolution of minerals (isolated and mixed in pairs) and the studies of the deposition of silver ions on the electrode surfaces, taking into account the semiconducting properties of each one.

Based on the data obtained using cyclic voltammetry, capacitance and photoelectrochemical measurements and scanning electron microscopy, mechanisms of dissolution for each mineral were proposed.

The dissolution of the three minerals was evaluated taking into account the relative amounts of SO_4^{2-} , S and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ obtained and evidenced that the relative amount of sulfate formed from pyrite is greater than from pyrrhotite. Arsenopyrite presents intermediate behavior. The quantity of iron hydroxide produced by pyrrhotite is greater than produced by pyrite and arsenopyrite. The presence of the As_2S_3 in the surface of the arsenopyrite electrode inhibits the reduction of sulfur.

The results obtained with the electrodes constructed with two minerals show that, in potentials next to E_{oc} , the reactions producing sulfur and $\text{Fe}(\text{III})$ predominate. Above 0.8 V, the oxidation of S and/or $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ occurs, generating sulfate for all electrodes. On the electrodes, containing arsenopyrite, the oxidation of As_2S_3 also takes place. The presence of pyrite in the mixture of minerals (more than 40% in weight) causes a decrease of the local pH, favoring the thiosulfate decomposition.

The values of the flat band potentials have been estimated based on Gärtner's and Mott-Shottky's models. The value of the band gap energy, of each mineral and of the mixed electrodes, was evaluated. It was established that, in the working solution, the Fermi level of the minerals coincided with the redox potential of the electrolyte. The open circuit potential is determined by the presence of oxides/hydroxides on the electrode surface.

The pyrrhotite addition reduces the quantum efficiency while the presence of arsenopyrite favors the photoelectrochemical yield of the electrodes. An increase of the amount of pyrrhotite produces a decrease in the value of the bandgap energy of the electrodes. The pyrite/pyrrhotite mixture, for any composition, favors the sulfur production in detriment of the sulfate one. At open circuit conditions, the mixture pyrite/arsenopyrite does not present any variation.

The study of the deposition of silver ions showed that the contact with the metallic ions in solution does not produce significant morphologic modifications on the electrode surfaces. The metallic silver and the silver sulfide formed are incorporated in small grains spread along the surface. It was demonstrated that silver sulfide and elemental silver might be identified by the inspection of the voltammograms.

In the electrodes constructed with mineral combinations the interactions with silver ions occur, specially, in the grains of pyrrhotite or arsenopyrite for all compositions. The silver concentration in solution plays an important role increasing the dissolution rate of the sulfides. The $S_2O_3^{2-}$ and H_2S consumption may intensify the dissolution rate of the minerals. The mixture pyrite-pyrrhotite improves the interactions with Ag^+ ions, at open circuit, by producing more $S_2O_3^{2-}$ /S for the chemical interactions and by increasing the electron concentration at the surface. On the other hand, the presence of arsenopyrite disfavors the interactions with silver as it reduces the number of charge carriers on the electrode surface. Moreover, the formation of arsenic sulfides limits the reduction of sulfur and the chemical interactions with ions in solution.

Referências bibliográficas

- [1] R. Lowson, *Chemical Reviews* Oct., **82** (1982) 461.
- [2] A. Ennaoui e H. Tributsch, *Solar Energy Materials*, **14** (1986) 461.
- [3] N. Angelidis e K. A. Kydros, *Hydrometallurgy*, **37** (1995) 75.
- [4] K. A. Kydros e K. A. Matis, *Can. Met. Q.*, **34** (1995) 15.
- [5] J. W. Hendquist e J. B. Lowenstern, *Nature*, **370** (1994) 519.
- [6] J. W. Hendquist e B. L. Gulson, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **56** (1992) 2821.
- [7] C. Hamilton e R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **118** (1981) 327.
- [8] J. R. Mycroft, G. M. Bancroft, M. S. MacIntyre, J. W. Lorimer e I. R. Hill, *J. Electroanal. Chem.*, **292** (1990) 139.
- [9] E. Brion, *Appl. Surf. Sci.*, **5** (1980) 133.
- [10] N. Buckley e R. Woods, *Appl. Surf. Sci.*, **27** (1987) 437.
- [11] Peters e H. Majima, *Can. Metall. Q.*, **7** (1968) 111.
- [12] B. F. Giannetti e T. Rabóczkay, "Estudo do Comportamento Eletroquímico de Eletrodos de FeS₂ em Meio Ácido", Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1994.
- [13] K. K. Mishra e K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 2502.
- [14] H. Nakazawa e I. Iwasaki, *Min. Metall. Process.*, **2** (1985) 206.
- [15] J. C. Ward, *Pure and Appl. Chem.*, **20** (1970) 175.
- [16] J. C. Biondi, "Depósitos de Minerais Metálicos de Filiação Magnética", Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, São Paulo, (1986).
- [17] R. W. Henley, *Chem. Geol.*, **11** (1973) 73.
- [18] B. C. Weissemberg, *Econ. Geol.*, **65** (1970) 551.
- [19] J. L. Lindner e J. W. Gruner, *Econ. Geol.*, **34** (1939) 537.
- [20] S. B. Lalvani e M. Shami, *J. of Mat. Scien.*, **22** (1987) 3503.
- [21] G. M. Bancroft e G. E. Jean, *Nature*, **340** (1982) 298.
- [22] M. S. Sakharova, Yu. A. Batrakova e S. K. Ryakhovskaya, *Geochem. Int.*, **18** (1981) 28.
- [23] M. S. Sakharova, Yu. A. Batrakova e S. K. Ryakhovskaya, *Geochem. Int.*, **13** (1976) 160.
- [24] P. J. Renders e T. M. Seward, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53** (1990) 245.
- [25] D. M. Shemberger e H. L. Barnes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53** (1989) 269.
- [26] T. M. Seward, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37** (1973) 379.
- [27] K. B. Krauskopf, *Econ. Geol.*, **46** (1951) 858.
- [28] S. Licht, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 2971.
- [29] M. S. Sakharova e I. K. Lobacheva, *Geochim. Int.*, **15** (1978) 152.
- [30] M. M. Gago, "Eletrometalurgia das Soluções Aquosas", Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, (1987).
- [31] H. L. Barnes, "Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits", Willey-Interscience Publ., New York, 1979.
- [32] G. Mironov, S. M. Zhodik e E. A. Maksimova, *Geochem. Int.*, **18** (1981) 153.
- [33] N. Buckley, H. J. Wouterlood e R. Woods, *J. Appl. Electrochem.*, **19** (1989) 744.
- [34] Starling, J. M. Gilligan, A. H. C. Carter, R. P. Foster e R. A. Saunders, *Nature*, **340** (1989) 298.
- [35] M. C. Boiron, M. Cathelineau e J. J. Trescases, *Econ. Geol.*, **84** (1989) 1340.
- [36] F. G. Smithy, *Econ. Geol.*, **38** (1943) 561.
- [37] S. P. Ogryzlo, *Econ. Geol.*, **30** (1935) 400.
- [38] M. S. Sakharova, Yu. A. Batrakova e S. K. Ryakhovskaya, *Geochem. Int.*, **12** (1975) 84.
- [39] D. Vlassopoulos e S. A. Wood, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54** (1990) 3.
- [40] J. B. Hiskey e M. D. Pritzker, *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988) 484.
- [41] G. J. McDougall e R. D. Hancock, *Gold Bull.*, **14** (1981) 139.
- [42] K. A. Radyushkina, V. E. Vidergaus, M. R. Tarasevich e V. A. Chanturiya, *Elektrokhimiya*, **22** (1986) 1394..
- [43] D. W. Kirk, R. Gehring e W. F. Graydon, *Hydrometallurgy*, **17** (1987) 155.
- [44] J. S. J. Van Deventer, V. E. Ross e R. C. Dune, *Miner. Eng.*, **6** (1993) 1217.
- [45] S. Rao e R. Finch, *Int. J. Miner. Proces.*, **27** (1989) 95.
- [46] L. Lorenzen e J. S. J. Van Deventer, *Hydrometallurgy*, **30** (1992) 177.

- [47] R. L. Pozzo, A. S. Malicsi e I. Iwasaki, *Trans. Soc. Min., Metall. Explor.*, **199** (1991) 16.
- [48] R. L. Pozzo e I. Iwasaki, *Miner. Metall. Process.*, **4** (1987) 166.
- [49] R. L. Pozzo e I. Iwasaki, *Corrosion (Houston)*, **43** (1987) 159
- [50] K. Adam, K. A. Natarajan e I. Iwasaki, *Int. J. Miner. Process.*, **12** (1984) 39.
- [51] W. A. Kornicker e J. W. Morse, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55** (1991) 2159.
- [52] Y. Lin, G. W. Bailey e A. T. Linch, *J. Environ. Sci.*, **1** (1989) 15
- [53] K. A. Natarajan e I. Iwasaki, *Trans. Soc. Mining Eng., AIME*, **252** (1972) 437.
- [54] O. Leclerc e D. Bauer, *Analisis*, **18** (1990) 278.
- [55] J. Zeman, *Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Purkiniana Brn.*, **19** (1989) 113.
- [56] M. K. Y. Rao e K. A. Natarajan, *Trans. Indian Inst. Met.*, **39** (1986) 582.
- [57] N. Pavel, *Hydrometallurgy*, **12** (1984) 95.
- [58] G. E. Jean, *Diss. Abstr., Int. B*, **44** (1983) 793.
- [59] F. A. Koch, *Modern Aspects of Electrochemistry*, **10** (1975) 211
- [60] R. E. Meyer, *J. Electroanal. Chem*, **101** (1979) 59.
- [61] T. Biegler e D. A. Swift, *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 412.
- [62] K. Bailey e E. Peters, *Can. Metall. Q.*, **15** (1976) 333.
- [63] E. Peters, *Adv. Min. Process.*, (1986) 495
- [64] M.B. Goldhaber, *Am. J. Sci.*, **283** (1983) 193.
- [65] W. Luther III, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51** (1987) 3193.
- [66] M. Sato, *Econon. Geol.*, **55** (1960) 1202.
- [67] N. Buckley, I. C. Hamiltom e R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **216** (1987) 213.
- [68] N. Buckley e R. Woods, *Appl. Surf. Sci.*, **22** (1985) 280.
- [69] N. Buckley e R. Woods, *Appl. Surf. Sci.*, **20** (1985) 472.
- [70] Ahlberg, K. S. E. Fossberg e X. Wang, *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 1033.
- [71] S. Chander e A. Briceno, *Minerals & Metal Process*, **4** (1987) 171.
- [72] Briceno e S. Chander, *Int. J. Min. Proc.*, **24** (1988) 73.
- [73] J. Pang, A. Briceno e S. Chander, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3447.
- [74] J. T. Woodcock, *Proc. Australas. Int. Min. Metall. Proc.*, **47** (1961) 198.
- [75] K. K. Mishra e K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1898.
- [76] K. K. Mishra e K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 749.
- [77] S. Springer, *Trans. Inst. Min. Metall.*, **79C** (1970) 11.
- [78] G. Vasil'yeva, G. A. Gorbato, V. G. Kruglova e O. V. Shcherbak, *Geokhimiya*, **1** (1990) 36.
- [79] W. Jagerman e H. Tributsch, *J. Appl. Electrochem.*, **13** (1983) 743.
- [80] K. Osseo-Asare, *Hydrometallurgy*, **29** (1992) 61.
- [81] S. Roy Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York, 1990.
- [82] T. Shuey, *Semiconducting Ore Minerals*, Elsevier, New York, 1975
- [83] K. K. Mishra e K. Osseo-Asare, *Fuel*, **66** (1987) 1161.
- [84] A. Ennaoui e H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.*, **204** (1986) 185.
- [85] A. Ennaoui, S. Fietcher, W. Jagerman e H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 97.
- [86] D. Wei e K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3192.
- [87] D. J. Vaughan e J. R. Craig, "Mineral Chemistry of Metal Sulphides", Cambridge University Press, London, 1978.
- [88] N. I. Podobaev e A. N. Kozlov, *Zashchita Metallov*, **21** (1985) 902.
- [89] P. Taylor, T. E. Rummery e D. G. Owen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41** (1979) 1683.
- [90] F. Steger, *Chem. Geol.*, **35** (1982) 281.
- [91] F. Jones, S. LeCount, R. St.C. Smart e T. J. White, *Appl. Surf. Sci.*, **55** (1992) 65.
- [92] R. Pratt, I. J. Muir e H. W. Nesbitt, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **59** (1994) 827.
- [93] S. W. Knipe, J. R. Mycroft, A. R. Pratt, H. W. Nesbitt e G. M. Bancroft, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **59** (1995) 1079.

- [94] E. A. Ladeira, "Metallogenesis of Gold at the Morro Velho Mine, and in the Nova Lima District, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil", Tese de Doutorado, University of Western Ontario, Canada, (1980).
- [95] M. J. V. Beattie e G. W. Poling, *Int. J. Min. Proc.*, **20** (1987) 87.
- [96] X. H. Wang, E. Ahlberg and K. S. E. Fossberg, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 1095.
- [97] G. M. Kostina and A. S. Chernyak, *J. Appl. Chem. URSS*, **49** (1976) 1566.
- [98] K. Sisenov, V. A. Bogdanowskaya and M. R. Tarasevich, *Soviet Electrochem.*, **24** (1988) 729.
- [99] P. G. Fernandez, H. G. Linge and M. W. Wadsley, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 585.
- [100] P. G. Fernandez, H. G. Linge and M. W. Wadsley, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 575.
- [101] K. Lin and Z. M. Zheng, *Hydrometallurgy*, **42** (1996) 411.
- [102] I. Lázaro, R. Cruz, I. Gonzalez and M. Monroy, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 4128.
- [103] I. Lázaro, R. Cruz, I. Gonzalez and M. Monroy, *Int. J. Miner. Process.*, **50** (1997) 63.
- [104] M. Mandl, D. Hrbáč e H. Docekalová, *Biotechnol. Letters*, **18** (1996) 333.
- [105] N. Buckley e G. W. Walker, *Appl. Surf. Sci.*, **35** (1988) 227.
- [106] S. Richardson e D. J. Vaughan, *Mineral. Mag.*, **53** (1989) 223.
- [107] W. Nesbitt, I. J. Muir e R. Pratt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59** (1995) 1773.
- [108] M. K. Y. Rao e K. A. Natarajan, *Trans. Ind. Inst. of Metals*, **39** (1986) 582.
- [109] E. Dutrizac, R. J. C. MacDonald e T. R. I. Ingraham, *Can. Metall. Q.*, **10** (1971) 3.
- [110] E. Dutrizac e R. J. C. MacDonald, *Can. Metall. Q.*, **12** (1973) 409.
- [111] G. Linge, *Hydrometallurgy*, **2** (1976) 219.
- [112] E. Peters, The electrochemistry of sulfide minerals, em: J. O. M. Bockris, D. A. J. Rand e B. J. Wells (Eds.), *Trends in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1977.
- [113] P. Nowak, E. Krauss e A. Pomianowski, *Hydrometallurgy*, **12** (1984) 95.
- [114] T. Hepel, M. Hepel e A. Pomianowski, *Proc. Int. Symp. in Electrochem. in Min. and Metal Processing*, *Electrochem. Soc.*, Pennington, 1984, p.432.
- [115] P. R. Holmes e F. K. Crundwell, *Hydrometallurgy*, **39** (1995) 353.
- [116] A. Ammou-Chocroum, A. M. Steinmetz e A. Malve, *Bull. Mineral*, **101** (1978) 26.
- [117] J. Parker, R. L. Paul e G. P. Power, *J. Electroanal. Chem.*, **118** (1981) 305.
- [118] G. Linge, *Hidrometallurgy*, **2** (1976) 51.
- [119] D. Miller e H. Q. Portillo, *Dev. Miner. Process.*, **2** (1981) 851.
- [120] S. Niederkorn, *J. Met.*, **37** (1985) 53.
- [121] B. Hiskey, P. P. Phule e M. D. Pritzker, *Metall. Trans. B*, **18** (1987) 341.
- [122] M. Maddox, G. M. Bancroft e J. W. Lorimer, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 1185.
- [123] J. Scaini, G. M. Bancroft, J. W. Lorimer e L. M. Maddox, *Geochim. e Cosmochim. Acta*, **59** (1995) 2733.
- [124] M. Perdicakis, N. Grosselin e J. Bessière, *Anal. Chim. Acta*, **385** (1999) 467.
- [125] N. Chazalviel, *Surf. Sci.* **88** (1979) 204.
- [126] T. Hurlen e W. Wilhelmsen, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 1137.
- [127] S. Grilikes, E. V. Sapelova, M. Yu. Berezin, A. V. Gorlin, M. A. Sokolov e A. M. Sukhotin, *Elektrokhimiya*, **21** (1985) 808.
- [128] M. Sukhotin, M. S. Grilikes e E. V. Lisovaya, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 109.
- [129] H. V. Malmstadt e C. G. Enke, "Electronics for Scientists", W. A. Benjamin Inc., New York, 1963.
- [130] H. Tributsh, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 17, B. E. Conway e R. G. White Eds., Plenum Press, New York, 1986, p. 303.
- [131] A. Adriamanana e M. Lamache, *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 177.

- [132] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. M. Paulis, J. L. F. C. Lima e A. A. F. C. Machado, *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 147.
- [133] L. F. C. Lima, M. Conceição B. S. M. Montenegro, J. Alonso, J. Bartroli e J. G. Raurich, *Anal. Chim. Acta*, **234** (1990) 221.
- [134] R. Vittorge e M. Lamache, *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 811.
- [135] M. Lamache, *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 79.
- [136] A. Adriamanana, M. Lamache e D. Bauer, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1054.
- [137] M. Eguren, M. L. Tascón, M. D. Vasquez e P. Sanchez Batanero, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 1009.
- [138] R. Gavasso e E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **102** (1979) 249.
- [139] M. Bauer e M. Ph. Gaillochet, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 597.
- [140] B. Centeno, M. L. Tascón, M. D. Vasquez e P. Sanchez Batanero, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 277.
- [141] R. N. Adams, "Electrochemistry at Solid Electrodes", **66** (1975) 195.
- [142] N. Olson e R. N. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **22** (1960) 582.
- [143] J. M. Lecuire, *J. Electroanal. Chem.*, **66** (1975) 195.
- [144] W. R. Ruby e C. G. Tremmel, *J. Electroanal. Chem.*, **18** (1968) 231.
- [145] F. A. Schultz e T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **10** (1965) 95.
- [146] J. Lindquist, *Anal. Chem.*, **45** (1973) 1006.
- [147] H. E. Zittel e F. J. Muller, *Anal. Chem.*, **17** (1965) 200.
- [148] J. F. Alder, B. Fleet e P. O. Kane, *J. Electroanal. Chem.*, **30** (1971) 427.
- [149] J. H. Morris e J. M. Schempff, *Anal. Chem.*, **31** (1959) 286.
- [150] Y. Ramprakash, D. F. A. Koch e R. Woods, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 531.
- [151] R. Woods, D. C. Contable e I. C. Hamilton, *Int. J. Miner. Process.*, **27** (1989) 309.
- [152] V. Markovac e M. Kohen, *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967) 674.
- [153] A. Shulimova e G. V. Zhutaeva, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Ed. A. J. Bard, New York, 1975.
- [154] Mitchel e R. Woods, *Aust. J. Chem.*, **3** (1978) 27.
- [155] R. L. Paul, M. J. Nicol, J. W. Diggle e A. P. Saunders, *Electrochim. Acta*, **23** (1978) 625.
- [156] R. J. Biernat e G. Robbins, *Electrochim. Acta*, **17** (1972) 1261.
- [157] R. M. Garrels e C. L. Christ, "Solutions, Minerals and Equilibria", Harper & Row, New York, 1975.
- [158] S. B. Turcotte e R. E. Benner, *J. Electroanal. Chem.*, **347** (1993) 195.
- [159] V. Sanchez e J. B. Hiskey, *Metal. Trans. B*, **B** (1988) 943.
- [160] J. A. Vreugde, PhD Thesis, University of British Columbia, Canada, 1982.
- [161] W. Vink, *Chemical Geology*, **130** (1996) 21.
- [162] A. I. Vogel, "Química Analítica Qualitativa", Ed. Kapeluz, Buenos Aires, 1983, p. 277.
- [163] J. R. Flatt e R. Woods, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 852.
- [164] T. Biegler, *J. Electrochem. Soc.*, **70** (1976) 265J.
- [165] G. H. Kelsall, Q. Yin e D. J. Vaughan, *ECS Meeting Abstracts*, Vol MA96-1, 1996, p. 918.
- [166] J. D. Dana, "Manual de Mineralogia", Livros Técnicos e Científicos Editora, São Paulo, 1970.
- [167] T. J. Harvey e W. T. Yen, *Minerals Engineering*, **11** (1988) 1.
- [168] E. Ahlberg e A. F. Broo, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1281.
- [169] L. Bragg, G. F. Claringbull e W. H. Taylor, "Crystal Structures of Minerals", Cornell University Press, Nova York, 1965, p. 61-80.
- [170] G. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [171] R. Johnston e L. Mcamish, *J. Colloid Interface. Sci.*, **42** (1973) 112.
- [172] E. Brunold, K. Büker, S. Kuballa, C. Pettenkofer e H. Tributsch, *Phys. Stat. Sol.*, **135** (1993) 231.
- [173] M. Meticos-Hukovic, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 969.

- [174] S. Roy. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York, 1990.
- [175] E. Gissler e R. Memming, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 1710.
- [176] F. Moller, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974) 1160.
- [177] Y. Pleskov e V. A. Myamlin, "Electrochemistry of Semiconductors", Plenum Press, New York, 1967.
- [178] E. Husk e M. S. Seehra, *Sol. State Commun.*, **27** (1978) 1147.
- [179] H. Tributsch e J. C. Bennet, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31** (1981) 627.
- [180] M. S. Antelman e F. J. Harris, "The Encyclopedia of Chemical Electrodes Potentials", Plenum Press, New York, 1982.
- [181] W.W.Gärtner, *Phys. Rev.*, **116** (1959) 84.
- [182] F. Lemasson, A. Etcheberry e J. Gautron, *Electrochim. Acta*, **27** (1982) 607.
- [183] V. Antonucci, A.S. Aricó, I. Ielo, E. Modica, G. Candiano, G. Monforte, N. Giordano e P.L. Antonucci, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 123.
- [184] M. A. Butler, *J. Appl. Phys.*, **48** (1977) 1914.
- [185] Yu. Pleskov e Yu. Ya. Gurevich, "Semiconductor Photoelectrochemistry", Plenum Press, New York, 1986.
- [186] S. R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Electrodes", Plenum Press, New York, 1984.
- [187] U. Stimming, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 415
- [188] H. O. Finklea, *J. Chem. Edu.*, **60** (1983) 325.
- [189] A. Ennaoui, S. Fietcher, H. Goslowsky e H. Tributsch. *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1579.
- [190] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, H. Hamnet e P. R. Trevellick, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79** (1983) 2027.
- [191] A.M. Kuhn e H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.*, **201** (1986) 263.
- [192] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **52** (1974) 313.
- [193] H. Gerischer, *Surf. Sci.*, **13** (1969) 265.
- [194] K. Crundwell, *Hidrometallurgy*, **21** (1988) 155.
- [195] K. Krishnasway e W. D. Fuertermau, "Hidrometallurgy, Reasearch and Plant Practice", K. Osseo-Asare e J. D. Miller Eds., TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, 1986.
- [196] L. Ramsdell, *Amer. Min.*, **10** (1925) 281.
- [197] D. Poodley e G. N. Shresta, *Minerals Engineering*, **9** (1996) 825.
- [198] W. Price, G. W. Warren e B. Drowen, *J. Appl. Electrochem.*, **16** (1986) 719.
- [199] B. Hiskey e M. D. Pritzker, *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988) 484.
- [200] L. Harrison, "Fractals in Chemistry", Oxford Science Publications, Oxford, 1995.
- [201] P. Power, I. M. Ritchie e M. T. Wylie, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 1012.
- [202] J. Parker, R. L. Paul e G. P. Power, *J. Electroanal. Chem.*, **118** (1981) 305.
- [203] P Bindra, H. Gerischer e D. M. Kolb, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 1012.
- [204] E. Parkomenko, "Electrical Properties of Rocks", Plenum Press, New York, 1967.

Curriculum Vitae

Curriculum Vitae

1 – Dados Pessoais

NOME Cecília Maria Villas Bôas de Almeida

LOCAL DE NASCIMENTO São Paulo - Brasil

DATA DE NASCIMENTO 22 de setembro de 1960

NACIONALIDADE: brasileira

EDUCAÇÃO : **Graduação em Engenharia Química** pela Escola de Engenharia da Universidade Mackenzie, em 1983

Mestre em Ciências pela Universidade de São Paulo, em Físico Química, com o tema *"Estudo das Interfaces Estanho/Perclorato e Estanho/Perclorato, Ácido Cítrico"*, junho de 1995

2 - Publicações

"The Inhibiting Effect of Citric Acid on Pitting Corrosion of Tin", **Journal of Applied Electrochemistry**, 29 (1999) 123.

"The Perchlorate Reduction at Tin Electrodes", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 422 (1997) 185.

"The interactions of an n-type arsenopyrite with silver ions", CD-ROM do **50th Meeting of the International Society of Electrochemistry**, 242-6, realizado em Pavia, Itália, 1999.

"Comportamento Eletroquímico da Arsenopirita em Meio Ácido", Livro de Resumos do **XIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica**, p. A4, Viña de Mar, Chile, 1998.

"Mecanismo de Dissolução da Pirrotita em Meio Ácido", Livro de Resumos do **XIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica**, p. A26, Viña de Mar, Chile, 1998.

"Interações do Íon Ag^+ com Superfícies de Pirrotita e Arsenopirita", Livro de Resumos do **XIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica**, p. A28, Viña de Mar, Chile, 1998.

"Prevenção contra a corrosão: Construção de um Diagrama de Estabilidade e sua Aplicação na Engenharia de Materiais", **Anais da Associação da Sociedade Brasileira de Química**, 48 (1999) 102.

"Uma Importante Invenção (feita com: Metais, Papelão, Salmoura e Sagacidade)", **Revista de Graduação da Engenharia Química**, POLI, Nota Histórica nº 4, jun-dez 99, p.51.

"O efeito da adição de ácido cítrico no perfil potenciodinâmico do estanho em perclorato de sódio 0,5 M", **XI SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, São Carlos, 1996.

"Interpretação modelística de transientes de corrente do eletrodo de estanho em meio ácido", **XI SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, São Carlos, 1996.

"Oxidação de superfícies de pirita formadas polimento e por fratura do mineral", **XI SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, São Carlos, 1996.

"Estudo Termoanalítico de Piritas Naturais", **Encontro de Análise Térmica**, Livro de Resumos, p.46, Alfenas, Minas Gerais, 1996."

"Estudo Eletroquímico das Interfaces Sn/ NaClO_4 (0,5 M) e Sn/Óxido/ NaClO_4 (0,5 M); **XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica**, Águas de Lindóia, Brasil, 1995.

"O Efeito Inibidor do Ácido Cítrico na Corrosão por Pitting do Estanho em Meio de Perclorato de Sódio", **18ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química**, Mini Simpósio de Eletroquímica e Eletroanalítica, Caxambu, Brasil, 1995.

Artigos submetidos em 1999

"The role of citric acid on the inhibition of pitting corrosion of tin in 0.5 M NaClO_4 ", artigo submetido ao **Corrosion Science**, junho de 1999.

"Natural n-type arsenopyrite Part I: Oxidation in acidic medium", artigo submetido ao **Hydrometallurgy**, julho de 1999.

"Natural n-type arsenopyrite Part II: Interactions with silver ions", artigo submetido ao **Hydrometallurgy**, julho de 1999.