Recebido em 10/10/02
[Signature]

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

**Estudo eletroquímico da interação espontânea
entre pirita natural e íons mercúrio II**

Wagner Alves Moreira

Dissertação de Mestrado

Tibor Rabóczkay
Orientador

São Paulo
29/04/2002

T
[Signature]
[Signature]

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

20057

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004687

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Moreira, Wagner Alves
M838e Estudo eletroquímico da interação espontânea entre pirita
natural e íons mercúrio II / Wagner Alves Moreira. -- São
Paulo, 2002.
111p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Rabóczkay, Tibor

1. Eletroquímica 2. Voltametria cíclica : Química analítica
3. Adsorção : Físico química 4. Química ambiental I. T. II.
Rabóczkay, Tibor, orientador.

541.37 CDD

"Estudo Eletroquímico da Interação Espontânea Entre Pirita Natural e Íons Mercúrio II"

WAGNER ALVES MOREIRA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Físico-Química

Aprovado por:

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

Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ
IQ - USP

Prof. Dr. LUIS OTAVIO DE SOUSA BULHÕES
UFSCar

SÃO PAULO
29 DE ABRIL 2002.

Dedico esta dissertação:

A minha esposa, Claudia, pela
compreensão, suas palavras de
incentivo, seu companheirismo e amor.

Aos meus Pais, José e Odete, pelo apoio e
por terem me educado em um lar Cristão.

A minha irmã, Simone, pela estima e o
carinho que tem por mim.

Ao amigo Wanderlei por ser mais que um
amigo, por ser um irmão.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Tibor Rabóczkay, pela orientação, conselhos e por sua amizade no decorrer desses anos de convívio,

ao Prof. Dr. Biagio Fernando Giannetti, pela orientação, amizade, por dedicar boa parte de seu tempo em discussões valiosas, que muito contribuíram para a realização desse trabalho. E também por ter sido um excelente professor na minha graduação, o que me despertou o interesse pela Física-Química,

a Prof.^a Dra. Cecília M. Villas Boas de Almeida, por sua atenção, boa vontade e predisposição para discutir e contribuir com este trabalho,

a Prof.^a Dra. Silvia Helena Bonilla Mosca, por suas sugestões, sua visão crítica e por ter se mostrado uma boa amiga,

ao Prof. Dr. Roberto Tokoro e a Prof.^a Dra Silvia Agostinho, por terem me mostrado a importância de ser um educador,

aos professores e funcionários da Faculdade São Bernardo (FASB) pela amizade e o carinho que têm dispensado a minha pessoa,

aos amigos e colegas do laboratório Alexandre, Celso, Gabriela, Herbert, Pedro, Peter, Rafaela, Socorro pelo convívio amigável e especialmente à Renata, Nivaldo e Efigênia por sua valiosa colaboração,

a todos os colegas e alunos do C.E.I. Cidade dos Meninos que acreditaram em mim e em especial à coordenadora Nirley por sua compreensão e ajuda,

à Universidade Paulista UNIP por ter cedido o espaço para a realização desse trabalho,

à FAPESP pelos equipamentos concedidos,

de uma maneira geral a todos que, direta ou indiretamente, me auxiliaram na realização deste trabalho,

e a Deus por ter estado ao meu lado durante esta jornada.

Sumário

Sumário

	pág.
Introdução	1
1. Revisão bibliográfica	4
1.1. O uso de alguns substratos para adsorver metais pesados	5
1.2. O comportamento eletroquímico da pirita em meio ácido após sua interação com alguns íons metálicos	13
1.3. As propriedades físico-químicas do mercúrio	16
2. Parte experimental	20
2.1. Aparelhagem	20
2.2. Reagentes e soluções	21
2.3. Rotina	23
3. Resultados e Discussão	28
3.1. Ensaio preliminar	28
3.2. Interação espontânea entre pirita natural e íons mercúrio e entre pirita natural e mercúrio metálico	35
3.3. Influência do limite catódico nos processos anódicos	43
3.4. Influência de variáveis físicas na interação entre pirita e íons Hg(II)	56
3.4.1. Tempo	56

	pág.
3.4.2. Transporte de massa	62
3.4.3. Temperatura	73
3.5. Influência de variáveis químicas na interação entre pirita e íons Hg(II)	78
3.5.1. pH	78
3.5.2. Concentração de íons Hg na solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	91
3.6. Estudo empregando HgS (preto e vermelho)	95
4. Conclusões	101
5. Implicações do trabalho	103
6. Sugestões para trabalhos posteriores	104
7. Resumo	105
8. Abstract	106
9. Referências bibliográficas	107
10. Curriculum vitae	111

Introdução

INTRODUÇÃO

A descarga de mercúrio devida a atividades antropogênicas gera problemas ambientais. As formas de mercúrio orgânica e inorgânica são tóxicas, contudo, os compostos organomercuriais apresentam maior toxicidade. No meio aquático, sob a ação de microorganismos, o mercúrio pode ser convertido a metil mercúrio, uma espécie química letal. O primeiro caso (de repercussão mundial) de contaminação por metil mercúrio ocorreu no início da década de 50, no sudoeste do Japão, onde ocorreram várias mortes, conforme relatado por Fujiki e Tajima [1]. Uma planta química, instalada na baía de Minamata, empregava sulfato de mercúrio como catalisador na produção de ácido acético (e derivados) e cloreto de mercúrio para catalisar a produção de cloreto de vinila. Na produção de acetaldeído obtinha-se como subproduto metil mercúrio. O metil mercúrio foi despejado na baía de Minamata, contaminando o ambiente aquático, peixes e frutos do mar e, finalmente, o homem. Outros registros de mortes por contaminação por metil mercúrio são encontrados na literatura [2].

O mercúrio é utilizado na fabricação de tintas, papel, termômetros, na indústria de cloro-álcali e em áreas de garimpo na amalgamação entre outros usos. No início da década de 70, estimava-se que durante a eletrólise do cloreto de sódio, para cada 900 kg de cloro produzidos, cerca de 1 kg de mercúrio metálico era perdido para o ambiente [3]. Ao longo das últimas décadas e em função de uma legislação mais rigorosa, as indústrias otimizaram os seus processos e a utilização de mercúrio em áreas de garimpo, passou, assim, a ser a maior responsável pela descarga de mercúrio metálico para o ambiente. Grupos de pesquisa no Brasil estimam que o mercúrio total perdido no processo de extração de ouro, no rio Amazonas, é da ordem de 100 toneladas por ano [4,5].

Estima-se [4,5] que 45 toneladas do mercúrio perdido no processo de extração de ouro, no rio Amazonas, são despejadas diretamente no rio e 65 toneladas na atmosfera. Estes e outros problemas relacionados com a perda de mercúrio para o ambiente dão conta da importância da realização de estudos da química do mercúrio. Uma variedade de materiais e procedimentos técnicos foram desenvolvidos para reter metais como: cromo, mercúrio, cádmio, chumbo entre outros metais pesados. Muitos pesquisadores estudaram os mecanismos que controlam a especiação, disponibilidade e mobilidade desses metais em sistemas naturais. Com a finalidade de atenuar a concentração de espécies de mercúrio no ambiente aquático, foram empregados substratos com capacidade de reter metais pesados: Caolinita, goetita, carvão ativado, óxidos, hidróxidos e sulfetos minerais são alguns exemplos de substratos utilizados.

Entre os sulfetos minerais empregados, a pirita destaca-se, pois este mineral é capaz de reter tanto íons mercúrio, quanto mercúrio metálico [6]. Outro aspecto interessante relacionado aos sulfetos minerais reside no fato de que, na maioria das operações de mineração dos sulfetos maciços, tais como os de chumbo, zinco e cobre, são descartadas, anualmente, milhares de toneladas de sulfetos de ferro.

Apesar da pirita ser reconhecida na literatura como um excelente material para reter espécies de mercúrio, existem poucos estudos sobre a interação espontânea entre íons mercúrio e a superfície do mineral [6-10,12]. Os estudos desenvolvidos sobre a adsorção de mercúrio em sulfetos minerais, visam basicamente desenvolver métodos para remover o contaminante do ambiente e enfatizam a quantidade de material adsorvido.

Visou-se também caracterizar a superfície do mineral após sua interação com íons mercúrio [7-9,12], empregando técnicas como microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia fotoeletrônica de raios X e espectroscopia eletrônica de Auger.

Na literatura, há poucos trabalhos com objetivo de compreender o processo de adsorção de íons mercúrio em minerais com o emprego de técnicas eletroquímicas. Os dois trabalhos encontrados [9,10], foram conduzidos em meio ácido e utilizaram eletrodos de pasta de carbono modificados por partículas desses minerais.

Os objetivos do presente trabalho podem ser, simplificadaamente, divididos em duas partes:

- (i) interpretar a resposta eletroquímica da pirita após sua interação com íons mercúrio,
- (ii) investigar sob quais condições a adsorção de íons mercúrio sobre o mineral é favorecida.

A importância do presente trabalho é decorrente da necessidade de estudar e propor estratégias, para remediar os problemas causados pela descarga de mercúrio para o ambiente por atividades antropogênicas. Apesar do esforço que a comunidade científica tem feito, estudando materiais e procedimentos para reter íons mercúrio, a principal maneira de retirar esses íons de efluentes industriais (cloro-álcali), ainda é, a precipitação com NaHS. Desse modo, sendo a pirita uma ganga mineral sua utilização em processos de tratamento de efluentes deve ser considerada. Além disso, íons mercúrio, adsorvidos em sulfetos minerais, podem ser facilmente removidos por complexantes como cianeto ou tiosulfato. Deste modo, se verifica a possibilidade de reaproveitamento do material adsorvido o que não ocorre nos processos de precipitação.

Revisão bibliográfica

1. Revisão bibliográfica

A adsorção de metais pesados em minerais e outros substratos desempenha um papel importante na disponibilidade, no transporte, na associação com material em suspensão/sedimentos e na atenuação da concentração destes metais no ambiente aquático. Sendo assim, estudos que levem a materiais que apresentem a capacidade de reter metais pesados e, que por sua vez, indiquem as condições nas quais a adsorção é máxima, vão de encontro ao esforço da comunidade acadêmica, no sentido de minimizar os problemas causados pela presença de metais pesados no ambiente. O termo adsorção será freqüentemente empregado para referir-se ao enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, conforme recomendado pela IUPAC [13].

Na revisão bibliográfica realizada foram abordados os seguintes tópicos:

- 1.1. O uso de alguns substratos para adsorver metais pesados
- 1.2. O comportamento eletroquímico da pirita em meio ácido após sua interação com íons mercúrio
- 1.3. As propriedades físico-químicas do mercúrio

1.1. O Uso de alguns substratos para adsorver metais pesados

Na literatura são encontrados vários trabalhos que descrevem o emprego dos mais variados substratos adsorventes de metais, por exemplo, carvão ativado [14], zeólitas naturais [15], sílica gel organofuncionalizada [16], como agente seqüestrante para metais pesados.

Nas décadas de 70 e 80, vários pesquisadores estudaram o fenômeno de adsorção. Esses estudos foram impulsionados pela preocupação relacionada aos riscos devidos a presença de metais pesados no ambiente aquático. Em decorrência da variedade de materiais empregados, destacam-se os trabalhos utilizando como substrato caolinita [17], óxidos e hidróxidos [18-26]. Esses estudos contribuíram para um melhor entendimento dos fatores que controlam o movimento e a disponibilidade de metais pesados em sistemas naturais. Contudo, poucos trabalhos envolvendo a adsorção sobre sulfetos minerais são encontrados na literatura. Com esta abordagem pode-se destacar os trabalhos que investigaram a adsorção de complexos de mercúrio em sulfetos minerais [6], a deposição de ouro em alguns sulfetos minerais [11,27], a adsorção de complexos de Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , em pirita, pirrotita, esfarelita e galena [7] e o estudo das reações de adsorção e dessorção de Hg(II) em pirrotita, pirita e galena [8].

James e Healy [28], estudando a adsorção de íons metálicos hidrolisados na interface óxido-solução, afirmaram que para cada metal existe um intervalo de pH crítico, ou limite de pH. Neste intervalo, normalmente menor que uma unidade de pH, a porcentagem de adsorção aumenta de zero para próximo de 100 %.

Em um estudo posterior James e MacNaughton [29] discutem os modelos de adsorção empregados até aquela ocasião.

Os autores [29] afirmam que existem pelo menos duas propostas que são utilizadas para descrever o fenômeno de adsorção em sistemas coloidais de interesse geoquímico:

(i) A avaliação das energias livres de adsorção para cada espécie hidrolítica do metal e o cálculo da isoterma de adsorção usando a teoria da D.C.E. [28, 30].

(ii) A postulação de reações de troca iônica e a derivação de uma constante de troca ou quocientes para essas reações [31-34].

Essas aproximações gerais foram discutidas por James e Parks [34] que aplicaram os conceitos para a adsorção de Cd(II) em TiO₂ e em FeOOH. Com relação a proposta (ii), Dugger *et al.* [31], relatam que quando um íon metálico é adsorvido em uma superfície, uma quantidade equivalente de prótons é liberada na solução. Essa suposição foi usada para descrever a adsorção de Hg em quartzo [28].

Jean e Bancroft [7] estudaram adsorção de Hg(II), Pb(II), Zn(II) e Cd(II) na superfície de sulfetos minerais. Esse estudo, que empregou uma variedade de sulfetos (FeS₂, ZnS, PbS e Fe_{1-x}S), trata da adsorção em função do pH da solução e da natureza dos ligantes em solução. Foi empregada espectroscopia fotoeletrônica de raios X para caracterizar as superfícies e identificar as espécies adsorvidas, quando possível. Nesse trabalho, assim como naquele desenvolvido por James e Healy [28], foi verificado um valor de pH limite de adsorção para cada solução. Os autores [7] definem o pH no qual 50 % do metal inicial é adsorvido como sendo o pH₅₀. Nesse trabalho [7], verificou-se, para a adsorção de mercúrio na pirrotita, que o pH₅₀ é igual a 1,25. O mesmo tipo de relação pH/adsorção foi observada para o mercúrio e para outros metais por outros pesquisadores.

Lockwood e Chem [35] encontraram um pH_{50} de 3,0 para a adsorção de Hg em MnO_2 , enquanto Kinniburg *et al.* [20] encontraram um pH_{50} de 4,2 para a adsorção de mercúrio em óxido de ferro.

Jean e Bancroft [7] publicaram uma tabela de valores de pH_{50} , para a adsorção de metais pesados, em sulfetos e óxidos. A tabela mostra que, os valores de pH_{50} quase não variam com a concentração do metal e com a natureza de adsorvente. O fator que determina o limite de adsorção é a natureza do metal. Os dados publicados por Jean e Bancroft [7] para óxidos e sulfetos mostraram que o pH, ótimo de adsorção, varia entre 1 e 4 para o Hg. Relatasse ainda [7], a forte interação existente entre sulfetos e as espécies a serem adsorvidas. Aproximadamente 100 % do metal é removido em todos os casos em que se utiliza sulfetos minerais como substrato.

A correlação entre pH de hidrólise e pH limite de adsorção obtida para os diferentes sistemas examinados [7] é um indício de que é necessária a hidrólise do metal para que ocorra adsorção. Apesar da importância da hidrólise ser freqüentemente mencionada, existem poucas evidências da natureza das espécies que se adsorvem. As análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X falharam para identificar a natureza química das espécies adsorvidas [7]. Evidências da adsorção de mercúrio nos grupos sulfeto foram obtidas pela comparação da quantidade de Hg adsorvido com a quantidade de sulfeto presente na superfície [7]. A análise elementar da superfície do mineral que interagiu com mercúrio mostra a presença de Hg, S, Fe e algumas vezes Cl para o sistema Hg/Cl. O tratamento dos dados obtidos [7], a partir da análise da superfície do mineral, mostrou que a quantidade de Hg adsorvido é diretamente proporcional à quantidade de sulfeto presente na superfície. Uma relação Hg/S próxima de 1:1 foi observada na pirrotita e esfarelita na solução de $HgCl_2$ [7].

A relação Hg/S igual a um pode ser interpretada como evidência da formação de uma monocamada de Hg adsorvido. Jean e Bancroft [7], sugerem que o fato da quantidade de mercúrio adsorvido ser proporcional a quantidade de enxofre na superfície se deve a precipitação de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ como HgS.

Evidências da adsorção de mercúrio diretamente no grupo sulfeto [36], também foram obtidas oxidando o sulfeto a sulfato, antes da interação entre o mineral e íons $\text{Hg}(\text{II})$. Após amostras do mineral (oxidado e não oxidado) interagirem na mesma solução de HgCl_2 , verificou-se que a quantidade de espécies de mercúrio depositadas no mineral oxidado, equivalente a aproximadamente 3% da quantidade depositada no mineral não oxidado [36]. Nenhuma relação entre Fe e Hg foi encontrada.

Na década de 90 são encontrados alguns estudos de adsorção de metais pesados em óxidos e hidróxidos [10,37-42] e em sulfetos minerais [8-10,43-55]. Hiland *et al.* [8] realizaram experimentos de adsorção e dessorção de $\text{Hg}(\text{II})$ em Fe_{1-x}S , FeS_2 e PbS . A interação entre os minerais e a solução de HgCl_2 foi acompanhada por técnicas espectroscópicas (XPS e AES). No estudo de dessorção foram empregadas substâncias com diferentes forças complexantes. Nesse trabalho os estudos foram feitos em duas etapas.

Preliminarmente foi estudada a dessorção de Hg presente em pirrotita, pela complexação com Cl^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e CN^- . Posteriormente foi realizado um estudo mais detalhado de adsorção e dessorção, de $\text{Hg}(\text{II})$ com Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e CN^- , propondo-se caracterizar as espécies de Hg presentes e descrever o processo de adsorção. Devido ao fato da pirrotita apresentar uma superfície extremamente reativa, que se altera durante a exposição ao ar, a soluções ácidas e no polimento ou moagem, a pirita e a galena, que apresentam superfícies menos reativas, foram empregadas nessa etapa do estudo [8].

Também foi acompanhada a diminuição da concentração de Hg(II) e o aumento na concentração de Fe e Pb na solução de HgCl₂, empregando espectroscopia de absorção atômica.

Nos estudos preliminares de dessorção de Hg(II), verificou-se que a capacidade de remover Hg adsorvido segue a ordem $\text{Cl}^- \cong \text{SO}_3^{2-} < \text{S}_2\text{O}_3^{2-} < \text{CN}^-$. A dessorção promovida pelos íons empregados (CN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, e Cl^-) foi proporcional a força complexante [8]. Concluiu-se [8] que deve haver várias espécies de Hg presentes na superfície e verificou-se que o íon cianeto remove todas as espécies de Hg adsorvidas, tiosulfato remove menos espécies, e que os íons cloreto e sulfito removem apenas as mais fracamente adsorvidas. Os estudos de dessorção [8] de espécies de Hg em FeS₂ e PbS mostraram que Cl⁻ é incapaz de remover qualquer espécie de Hg adsorvida nesses minerais.

Ao contrario do estudo preliminar com Fe_{1-x}S, os níveis de Hg nas superfícies de pirita e de galena são praticamente os mesmos para tempos de interação de 9,5 h e 1 h respectivamente [8]. A adsorção de mercúrio envolve uma perda maior de Pb(II) da galena que de Fe(II) da pirita. Quase dez vezes mais mercúrio é adsorvido que Fe é dissolvido na reação com pirita, enquanto que apenas duas vezes mais mercúrio é adsorvido em relação à quantidade de Pb(II) dissolvido para a galena. Esses dados [8] são consistentes com a formação de uma quantidade significativa de HgS na galena e com a dissolução desse mineral descarregando íons Pb em solução. Ao contrário, com a pirita a interação com HgCl₂ causa apenas um pequeno rompimento da estrutura do mineral, ocorrendo a formação de pequenas quantidades de HgS. A galena foi considerada [8] um adsorvente de Hg mais eficiente que a pirita.

Gunneriusson e Sjöberg [37] estudaram a adsorção de Hg(II) na superfície da goetita. Estudando as propriedades ácido/base da goetita verificou-se que em pH ≤ 2,5 ocorre a adsorção do íon Hg²⁺.

Por meio de titulações potenciométricas [37] observou-se evidências de que na reação entre íons Hg(II) e goetita ocorre a substituição do próton H⁺ (da goetita) por Hg(II). Quando a goetita reagiu com íons mercúrio em pH ≥ 5 (intervalo em que Hg(OH)₂ é a espécie dominante), os dados experimentais dão evidências da descarga de dois prótons H⁺ por Hg(II) adsorvido na superfície.

Tiffreau *et al.* [39] estudaram a adsorção de Hg(II) em óxido de ferro amorfo e α- SiO₂. Nesse estudo [39] foram empregados os modelos de complexação de superfície, relatados por Schindler e Stumm [56]. No modelo empregado por Tiffreau *et al.* [39] os grupos hidroxila da superfície são representados por ≡ S — OH⁰ (≡ Fe — OH⁰ para óxido de ferro amorfo e ≡ Si — OH⁰ para α- SiO₂). Conforme relatado por Schindler e Stumm [56] estes sítios superficiais apresentam um comportamento anfotérico e sofrem as reações de ionização representadas pelas equações:

Tiffreau *et al.* [39] propõem que a adsorção pode ser descrita considerando a formação de complexos por meio da ligação entre o cátion livre e os átomos de oxigênio do grupo hidroxila da superfície, ocorrendo a descarga de prótons H⁺. A equação 1.3 representa uma proposta [39] para a reação do mercúrio.

Também se propõe [39] uma reação semelhante à representada pela equação 1.4 para descrever a formação de compostos ternários

Tiffreau *et al.* [39] sugerem que na presença de óxido de ferro amorfo e para uma relação cátion/substrato alta, a adsorção pode ser controlada pela precipitação na superfície. Neste caso, a adsorção de novos cátions livres estaria relacionada com a formação de um hidróxido metálico sólido na superfície, conforme relatado por Farley *et al.* [26].

Para baixas concentrações do adsorbato a complexação na superfície é o mecanismo de deposição predominante. Entretanto, com o aumento na concentração, ocorre saturação dos sítios superficiais e a precipitação predomina dando origem a formação de uma mistura composta de hidróxidos de ferro e de mercúrio [39].

Bonnissel-Gissing *et al.* [40] empregaram o modelo de complexação superficial para descrever a adsorção de Hg(II) em sílica amorfa e α -goetita no intervalo de pH entre 2 e 11 e na presença de íons cloreto. Foram obtidos [40] valores de constantes de complexação semelhantes aos encontrados na literatura [39]. Os autores [40] sugerem que a estrutura dos óxidos não influencia o mecanismo de adsorção e os valores de constante de adsorção superficial.

Collins *et al.* [41] por meio de espectroscopia (EXAFS), investigaram a adsorção de Hg(II) em α -goetita em pH ácido. Esse estudo [41] também revelou a existência de complexos superficiais, como relatado anteriormente [37-39].

Mais recentemente Behra *et al.* [12] estudaram a adsorção de Hg(II) na pirita, entre pH 2 e 12, empregando (XPS e XAS). Relatasse [12] que sobre a pirita podem coexistir dois sítios ativos ($\equiv \text{Fe}^{\text{II}} - \text{O} - \text{H}$ e $\equiv \text{S} - \text{S}^-$) e que na presença de íons Hg(II) a oxidação da pirita diminuí significativamente. Os autores [12] relatam também que com estudos espectroscópicos não foi identificada a presença de Hg(0). Entretanto, verificou-se evidências da formação de complexos entre S(-I) e Hg(II). Behra *et al.* [12] afirmam que em baixos valores de pH complexos ternários tais como $\equiv \text{S} - \text{HgOH}$ ou $\equiv \text{S} - \text{Hg} - \text{Cl}$ (quando íons Cl^- estiveram presentes) foram formados. Por meio de experimentos de dessorção [12] empregando ligantes com variadas forças de complexação, foram obtidas evidências da presença de dois tipos de sítios na superfície da pirita. Sítios de baixa energia, de onde espécies de mercúrio poderiam ser facilmente dessorvidas e sítios de alta energia nos quais a remoção de espécies de mercúrio seria mais difícil.

Apesar de muitas incertezas a respeito da natureza das espécies de mercúrio formadas na superfície de óxidos e de sulfetos minerais os pesquisadores concordam que o pH desempenha um papel importante na adsorção de íons metálicos. Por outro lado, as técnicas espectroscópicas empregadas até o momento, falharam em revelar a natureza das espécies de mercúrio adsorvidas em sulfetos minerais [6-10,12]. Deste modo, técnicas eletroquímicas (como a voltametria) podem contribuir com os estudos do sistema pirita/íons mercúrio.

Na literatura há, ainda, alguma discordância [7-9,12] a respeito da formação ou não de HgS, na adsorção de Hg(II) na pirita. Na hipótese de haver a formação de HgS e sabendo-se que o sulfeto de mercúrio pode ser encontrado como cinábrio ($\text{HgS}_{\text{(vermelho)}}$) e metacinábrio ($\text{HgS}_{\text{(preto)}}$). Seria possível encontrar ambas as espécies na superfície do mineral?

A partir da complexidade encontrada na interação entre pirita e íons Hg(II), outras questões poderiam ser formuladas tais como:

- (i) Qual a importância do tempo de interação na adsorção de Hg(II) na pirita?
- (ii) Que efeito causa o transporte de massa durante a interação Hg(II) mineral?
- (iii) O que ocorre com a adsorção com o aumento a temperatura?

Estas e outras perguntas relativas ao sistema pirita/ íons Hg(II), ainda permanecem sem resposta. Portanto, a adsorção de íons Hg(II) em pirita oferece uma gama enorme de questões a serem abordadas e investigadas.

1.2. O comportamento eletroquímico da pirita em meio ácido após sua interação com íons mercúrio

Na literatura existem poucos trabalhos, empregando técnicas eletroquímicas, com a finalidade de estudar os sistemas íons metálicos/pirita. A maioria dos trabalhos é do sistema Ag/FeS₂ [9,49,57-60].

A interação entre pirita e íons Hg(II) apresenta um número menor de estudos por meio de técnicas eletroquímicas [9,10].

Perdicakis *et al.* [9] empregaram voltametria, espectroscopia fotoeletrônica de raios X e microscopia eletrônica de varredura para investigar a interação entre grãos de pirita e soluções contendo íons Ag⁺ de concentração 10⁻⁴, 10⁻³ e 10⁻² M. Soluções contendo íons Hg²⁺ de concentração 10⁻⁴ e 10⁻³ M também foram investigadas.

Foi observado [9] que em soluções mais concentradas ocorre uma maior adsorção de prata o mesmo ocorrendo para o mercúrio. Por outro lado, a dissolução de Fe²⁺ da pirita é praticamente a mesma. Quando ambos os íons estão presentes na solução, ocorre somente a deposição de íons mercúrio [9].

O perfil potenciodinâmico da pirita após sua interação com íons Hg(II) foi obtido em NaClO_4 0,1 M a $\text{pH} = 3$. Nas curvas potenciodinâmicas obtidas após a pirita interagir com $\text{Hg(NO}_3)_2$ 10^{-4} M [9], iniciando a varredura em direção à região negativa de potenciais, observou-se além dos processos eletroquímicos da pirita um novo pico catódico a $-0,5$ V e dois novos processos anódicos respectivamente a 0,45 e 0,65 V (ECS). Esses novos picos de corrente foram interpretados como decorrentes da redução e oxidação de espécies de mercúrio. Perdicakis *et al.* [9], assumem que os novos picos anódicos são devidos a oxidação de mercúrio metálico formado durante a varredura negativa, pois quando a varredura é efetuada inicialmente em direção à região positiva de potenciais, não se observa a presença dos processos anódicos. Utilizando-se solução contendo Hg(II) 1mM [9], foi observada, na varredura negativa um novo pico de corrente a $-0,1$ V e outro a $-0,5$ V (mencionado anteriormente). Na varredura positiva são observados os processos de oxidação de mercúrio metálico, contudo as correntes são maiores. Nesses ensaios eletroquímicos [9] verificou-se a presença de duas espécies diferentes de mercúrio na superfície da pirita. Por outro lado, as medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, não foram capazes de fazer distinção entre as duas espécies.

Walcarius *et al.* [10] investigaram a adsorção seletiva de íons mercúrio em sílica, goetita e pirita, por meio de técnicas eletroquímicas. Eletrodos de pasta de carbono modificados por esses substratos foram colocados para interagir com soluções contendo íons Hg(II) . Após determinado tempo de interação sob agitação constante, o eletrodo era lavado, introduzido em uma solução de HNO_3 0,2 M para a realização do ensaio eletroquímico. Afirma-se [10] que as espécies formadas durante a imersão da pirita na solução contendo íons Hg(II) , seriam reduzidas a mercúrio metálico durante a varredura negativa e posteriormente oxidadas na varredura positiva.

Relatasse ainda [10], que a carga anódica devido à oxidação de mercúrio metálico é proporcional a quantidade de espécies de mercúrio adsorvidas.

Foram construídas isotermas de adsorção em função do pH utilizando dados dos experimentos eletroquímicos [10]. Essas isotermas reproduzem o perfil obtido anteriormente em outros sistemas [7,20,21,26-29,35,39,40,61], em que as isotermas de adsorção foram construídas do modo convencional.

Os autores [10] observaram que em baixos valores de pH (1,0 e 2,0) a adsorção é desfavorecida. Entre 2,0 e 4,0 ocorre um aumento exponencial na adsorção, alcançando um patamar para valores maiores que 4,0. Foi comparada a isoterma de adsorção, com os dados de um diagrama de distribuição para espécies de Hg(II) em função do pH. Conclui-se que espécies de mercúrio hidroxiladas são capazes de serem adsorvidas na superfície do mineral, enquanto que o Hg^{2+} é pouco adsorvido [10]. Esta hipótese [10] é sustentada pelo fato de que, na presença de íons cloreto (1×10^{-3} M), a isoterma desloca-se para valores mais altos de pH devido à formação de cloro-complexos de mercúrio. Novamente a soma das concentrações de espécies que contém pelo menos uma hidroxila ajusta-se a curva da isoterma.

Com os dados eletroquímicos [9,10] do sistema pirita/íons Hg(II), verifica-se a importância da hidrólise no processo de adsorção, conforme relatado por outros pesquisadores [7,8,12,18-26,37-40] empregando outras técnicas para acompanhar a adsorção de metais pesados em pirita ou em outros substratos. Embora, como mencionado no item 1.1, há na literatura discordância com relação à formação de HgS sobre a pirita, devido a grande afinidade entre enxofre e mercúrio a possibilidade de sua formação deve ser investigada.

Mesmo sendo descartada a possibilidade de deposição de mercúrio metálico sobre a pirita, (tanto em estudos envolvendo técnicas espectroscópicas [7,8,12], quanto nos estudos com técnicas eletroquímicas [9,10]), o processo de deposição de Hg^0 sobre a pirita é termodinamicamente possível ($\Delta G^0 < 0$) e deve ser considerado.

1.3. As propriedades físico-químicas do mercúrio

Uma revisão extensa das propriedades termodinâmicas do mercúrio foi publicada por Hepler e Olofsson [62]. Os autores descrevem, além das propriedades termodinâmicas do mercúrio e seus compostos, as várias espécies aquosas de mercúrio. Existe um grande número de compostos de mercúrio com estados de oxidação bem conhecidos (1+ e 2+). A inexistência de compostos que apresentem estados de oxidação maior que 2+ pode ser atribuída à elevada terceira energia de ionização do Hg^0 .

O mercúrio elementar é obtido por meio do aquecimento do cinábrio (principal minério de mercúrio) com oxigênio ou ao ar.

Para se calcular o potencial padrão de óxido-redução (E^0) do $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ e do $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ foram empregados [62] os valores de ΔG_f^0 calculados por Wanderzee e Swanson [63]. Foram calculados os potenciais padrão para as reações representadas pelas seguintes equações:

e a constante de equilíbrio:

Hepler e Olofsson [62] adotaram as seguintes constante de equilíbrio para espécies de Hg(II) hidrolizado:

Vários autores investigaram a hidrólise de soluções de Hg(II) e os resultados apresentados por [62] estão de acordo com os dados obtidos [64-70].

Existem duas formas de sulfeto de mercúrio, o HgS vermelho (cinábrio) e o preto (metacinábrio). Nos trabalhos desenvolvidos por Dickson e Tunell [71] e Kullerud [72] foram encontradas temperaturas de equilíbrio para a transição (a 1 atm) da forma vermelha para a preta de 344 [71] e 345 °C [72]. O HgS vermelho é mais denso que o preto e predomina a altas pressões. Mesmo a forma vermelha, sendo termodinamicamente mais estável que a forma preta, a temperatura ambiente é a forma preta que normalmente precipita em solução aquosa.

Hepler e Olofsson [62] empregando os valores de ΔG_f^0 das duas espécies de HgS e o do $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ calcularam os potenciais para as reações representadas pelas seguintes equações:

Empregando os valores de ΔG_f^0 do $\text{HgS}_{(\text{c, preto.})}$, $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$, Hepler e Olofsson [62] calcularam o valor para a constante de solubilidade de 2×10^{-52} para o metacinábrio.

Brandon *et al.* [73] publicaram um trabalho sobre o comportamento termodinâmico e eletroquímico dos sistemas $\text{Hg-S-Cl-H}_2\text{O}$. Os dados são apresentados na forma de diagramas potencial-pH e atividade-pH. No diagrama E-pH para o sistema $\text{Hg-S-H}_2\text{O}$ [73] verifica-se que a oxidação de HgS a S(VI) e a formação de Hg elementar são termodinamicamente possíveis, contudo, isto não ocorre. Este fato é justificado [73] como decorrente de dois motivos: (i) devido à alta energia de ativação envolvida no processo e (ii) pela forte afinidade entre Hg e S . Deste modo, foi construído um diagrama E-pH para o HgS metaestável que apresenta uma razoável concordância com o comportamento observado para o HgS e o Hg em solução [73].

Tanto o cinábrio quanto o metacinábrio são semicondutores do tipo n [74-78]. O metacinábrio apresenta uma condutividade mais alta que a do cinábrio [73] devido aos seus valores de banda proibida (E_{bp}) 0,1 e 2 eV respectivamente. Portanto, a condutividade do metacinábrio permite o seu emprego como um material de eletrodo.

No diagrama atividade-pH para o sistema $\text{Hg-H}_2\text{O}$ [73], observa-se que, para uma atividade de mercúrio dissolvido de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ no intervalo de pH entre 5 e 12, a espécie predominante é o $\text{Hg(OH)}_{2(\text{aq})}$. Em pH maior que 12 predomina o $\text{HHgO}^{2-}_{(\text{aq})}$, e em pH abaixo de 5 a principal espécie é o $\text{HgOH}^+_{(\text{aq})}$. O íon Hg^{2+} apresenta uma área de estabilidade em pH menor que 3 e atividades compreendidas entre 1×10^{-3} e $1 \times 10^{-1} \text{ M}$.

Com a previsão termodinâmica [73] para o sistema Hg–S–H₂O verifica-se que enxofre elementar é formado apenas pela oxidação de H₂S\HS⁻ e não pela oxidação de HgS. Isto se deve ao fato do S(VI) ser uma espécie mais estável que o S(0) na região em que o HgS se decompõem.

A dissolução de sulfeto em meio ácido gerando íons Hg²⁺, conforme a equação (1.14), não ocorre uma vez que os íons Hg²⁺ não possuem estabilidade em comum com H₂S.

Para potenciais negativos é prevista a redução de HgS a Hg⁰ [71]. Em pH abaixo de 7 forma-se, também, H₂S [62]

Brandon *et al.* [92], com base nos dados termodinâmicos propõem a seguinte equação para representar a redução do HgS, em meio ácido (1.15) e sua correspondente equação de Nernst (1.16).

i

$$E/V(\text{EPH}) = -0,0960 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0296 \text{ Log}(\text{H}_2\text{S}) \quad (1.16)$$

Parte experimental

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Aparelhagem

2.1.1. Sistema Eletroquímico de Medições

Para as medidas eletroquímicas, foi empregado o sistema Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB/PGSTAT 20 da Eco Chemie Electrochemical Instruments, interfaceado a um computador com software GPES.

2.1.2. Célula Eletroquímica e Acessórios

Foi empregada uma célula eletroquímica do tipo convencional com três eletrodos, provida de uma tampa de acrílico, que apresenta orifícios com finalidade de adaptar os demais componentes da célula.

2.1.3. Componentes de vidro

- (a) Compartimento do eletrodo de referência: um capilar de Luggin-Haber, utilizado com a finalidade de diminuir a resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Na parte superior deste compartimento é introduzida a solução de trabalho e mergulhado o eletrodo.
- (b) Compartimento do eletrodo auxiliar: tubo de vidro com 6,0 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro. A extremidade inferior é fechada com uma placa de vidro sinterizado para evitar que os produtos gerados no eletrodo auxiliar entrem em contato com a solução de trabalho.
- (c) Entrada de nitrogênio: tubo de vidro empregado para desaerar a solução de trabalho e mantê-la sob atmosfera inerte.

2.1.4. Eletrodos

(a) Eletrodo de trabalho: consiste em uma mistura de carbono grafite parafina sólida recoberta com FeS_2 (pirita natural moída e peneirada (grãos $\leq 210 \mu\text{m}$)) conforme trabalho desenvolvido por Almeida [51] e por Almeida e Giannetti [82] ou com o mineral de interesse ($\text{HgS}_{(\text{preto})}$ e $\text{HgS}_{(\text{vermelho})}$). Foram empregados, também, eletrodos sem cobertura (carbono grafite e parafina sólida) e mercúrio metálico.

(b) Eletrodo auxiliar: um eletrodo de platina platinizada helicoidal, imerso no compartimento do eletrodo auxiliar.

(c) Eletrodo de referência: foi empregado o eletrodo reversível de prata/cloreto de prata (comercial).

2.2. Reagentes e Soluções

2.2.1. Água

A água empregada na preparação das soluções era previamente destilada em um destilador de vidro Quimis e filtrada em um purificador de água Mili Q Academic.

2.2.2. Reagentes

(a) Todos reagentes empregados eram de elevado grau de pureza (Aldrich e Merk). O carbono grafite utilizado é da Merk, p.A., granulometria 99,5% < $50\mu\text{m}$.

(b) O nitrogênio utilizado era de elevada pureza, Air Products, ultrapure.

2.2.3. Soluções de Trabalho

Como solução de trabalho foi empregada uma solução tampão 0,25M de H_3CCOOH e 0,25M de H_3CCOONa , de $\text{pH} = 4,5$

Também foram realizados ensaios empregando as soluções de trabalho tampão X M de H_3CCOOH e (0,5-X) M de H_3CCOONa : X = 0,475 (com pH igual 3,4), X = 0,4 ($\text{pH} = 4,1$), X = 0,15 ($\text{pH} = 5,0$), X = 0,025 ($\text{pH} = 5,9$). Com estas soluções, além de controlar o valor de pH a força iônica se mantém constante.

2.2.4. Origem da Pirita

A amostra de pirita natural é proveniente da mina de Morro Velho, Minas Gerais. Em estudo prévio [51] foi feita uma caracterização física e química desse espécime de pirita, por meio de difração de raios X, microscopia ótica, fluorescência de raios X e análise térmica (TG-DTG). Com base nos dados obtidos foi possível estimar a estequiometria da amostra. Para a pirita (FeS_2) os valores teóricos de porcentagem em massa para ferro e enxofre são respectivamente: 46,67 e 53,33 %. Nesse trabalho [51], verificou-se que a amostra apresenta 44,63 % de Fe e 55,37 % de S.

2.2.5. Outros Equipamentos

Com a finalidade de controlar a temperatura durante os experimentos, a célula foi construída com camisa de resfriamento. Esta camisa era acoplada a um termostato da Neslab Instruments modelo RTE101 para a manutenção da temperatura de trabalho.

2.3. Rotina

2.3.1. Construção do Eletrodo de Trabalho

Foi empregado um eletrodo de carbono grafite e parafina sólida, recoberto com pirita natural ou com o mineral de interesse. O estudo comparativo realizado por Almeida [51], entre vários tipos de eletrodos de trabalho, justifica o emprego dos eletrodos de carbono grafite e parafina sólida/mineral. A facilidade de construção destes eletrodos permite a realização de vários ensaios em pequeno intervalo de tempo. A alta reprodutibilidade dos voltamogramas mostra que o eletrodo de carbono grafite e parafina sólida/mineral é uma excelente escolha para se estudar a eletroquímica de minerais moídos.

A construção do eletrodo de trabalho pode ser dividida em três etapas. A primeira consiste em misturar o carbono grafite com a parafina sólida (1,0 g de carbono e 1,5 g de parafina), aquecer a mistura até a temperatura de fusão da parafina e homogeneizar. Na segunda etapa um fio de cobre é introduzido na mistura quente, permitindo a formação de uma gota na ponta do fio. Esta gota é prensada contra um molde de teflon contendo pirita previamente moída e peneirada, ou o mineral de interesse. Desta forma se obtém uma superfície recoberta com o mineral, conectada a um condutor metálico por meio de uma mistura sólida condutora. O acabamento final ocorre na terceira etapa, isolando a lateral do eletrodo com fita teflon. Na Fig. 2.1 observa-se as etapas da construção do eletrodo. O perfil eletroquímico da pirita, na solução de trabalho, foi reproduzido e repetido facilmente, tomando-se alguns cuidados na estocagem da pirita e durante a construção do eletrodo. Eletrodos construídos com o mineral que foi estocado em um dessecador, na presença de sílica gel, à baixa pressão, apresentam reprodutibilidade e repetibilidade satisfatórias.

Fig. 2.1 Etapas da construção do eletrodo de trabalho

O controle de temperatura da mistura entre carbono grafite e parafina sólida na construção do eletrodo, mostrou-se ser de grande importância. Eletrodos construídos empregando uma mistura com temperaturas superiores a 70 °C, além de não reproduzirem os dados da literatura, apresentaram queda ôhmica. Em alguns casos foi verificada a presença de processos eletroquímicos relacionados a presença de polissulfetos. Foram construídos eletrodos de disco rotativo de carbono grafite e parafina sólida, recobertos com grãos de pirita. O procedimento empregado na confecção desses eletrodos é semelhante ao que foi mostrado na Fig. 2.1. Inicialmente uma matriz cilíndrica de teflon, foi preenchida com a mistura carbono grafite e parafina sólida. Introduziu-se na mistura quente um fio de cobre para fazer o contato elétrico. A mistura fria foi prensada contra uma superfície lisa (lamina de vidro) recoberta por grãos de pirita.

Nos ensaios eletroquímicos empregando esses eletrodos (com e sem o efeito do transporte de massa durante a varredura de potenciais), foram reproduzidos os dados da literatura [79-82].

2.3.2. Procedimento Eletroquímico

Inicialmente, na célula, contendo cerca de 80 ml da solução de trabalho, efetua-se o borbulhamento de gás nitrogênio através da solução, durante 30 minutos para desaeração da mesma. Após o sistema alcançar o equilíbrio térmico mergulha-se o eletrodo na solução. Acompanha-se o potencial de circuito aberto e inicia-se o experimento. Não foram adotados os procedimentos usuais para assegurar a reprodutibilidade, aplicados aos eletrodos sólidos, antes de iniciar a perturbação eletroquímica (por exemplo, catodização), devido ao fato de ocorrer à decomposição do eletrodo.

Para verificar a repetibilidade dos dados, freqüentemente registrava-se um perfil eletroquímico que era comparado com uma curva padrão que reproduz os dados encontrados na literatura [50,51,79-82]. Convém ressaltar que a repetibilidade obtida na construção do eletrodo é considerada satisfatória.

2.3.3. Procedimento Químico

2.3.3.1. Interação entre pirita e $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Uma solução de nitrato de mercúrio (II) de concentração 1 mM foi preparada para interagir com o eletrodo de pirita. A imersão do eletrodo de pirita na solução de nitrato de mercúrio é realizada em um recipiente escuro com a finalidade de evitar reações fotoinduzidas.

Nos ensaios em que foi estudada a influência do pH na interação entre pirita e íons Hg(II) , em função da possibilidade de precipitação de óxido de mercúrio, em decorrência do aumento de pH, as soluções de nitrato de mercúrio foram preparadas alguns instantes antes da realização do experimento e utilizadas imediatamente após a adição de NaOH.

Decorrido o tempo previamente determinado, o eletrodo era retirado, lavado em água destilada e filtrada e introduzido na solução de trabalho para realização dos ensaios eletroquímicos. Adotou-se esse procedimento padrão com a finalidade de retirar o excesso de solução de $\text{Hg(NO}_3)_2$ da superfície do eletrodo. Na maioria dos ensaios a interação da pirita com $\text{Hg(NO}_3)_2$ foi feita em uma solução 1 mM, sem agitação, não desaerada a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

2.3.3.2. Interação entre pirita e Hg^0

O eletrodo de pirita foi mergulhado em mercúrio metálico destilado e filtrado, por 30 minutos, sem agitação à temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Feito isto, o eletrodo foi lavado e inserido na célula para ser submetido aos ensaios potenciodinâmicos.

2.3.4. Área do eletrodo de trabalho

No trabalho desenvolvido por Almeida e Giannetti [82], por meio de micrografias da superfície de eletrodos de pirita (maciços e recobertos por grãos do mineral), foi estimada a área dos eletrodos. Comparando as micrografias obtidas [82] do eletrodo de pirita maciço (de superfície polida), área estimada igual a $0,95 \text{ mm}^2$, com as micrografias do eletrodo contendo grãos de pirita, verifica-se que em $0,95 \text{ mm}^2$ do eletrodo polido podem ser colocadas 15 partículas de pirita de $210 \mu\text{m}$.

Admitindo que os grãos de pirita tenham formato cúbico, a área do eletrodo calculada é igual a $1,9 \text{ mm}^2$. A partir dos valores das áreas destes eletrodos pode-se inferir que a relação entre a área do eletrodo recoberto com grãos de pirita e o eletrodo polido é igual a 2. Como a área geométrica do eletrodo, construído no presente trabalho, é igual a $(0,19 \pm 0,04) \text{ cm}^2$, estima-se que a área do eletrodo de carbono grafite e parafina sólida/grãos de pirita ($\leq 210 \text{ }\mu\text{m}$) seja o dobro $(0,38 \pm 0,08) \text{ cm}^2$.

2.3.5. Outros Procedimentos

A temperatura dos ensaios foi mantida constante em $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. Todos os potenciais apresentados serão referidos ao eletrodo padrão de hidrogênio. Os potenciais foram convertidos empregando a relação $E_{\text{Ag/AgCl}} - E_{\text{PH}} = 0,194 \text{ V}$.

Resultados e Discussão

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaios preliminares

Inicialmente o potencial de circuito aberto foi acompanhado em função do tempo com o eletrodo de pirita mergulhado em solução 1 mM de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ sem agitação. A decisão de acompanhar as mudanças no potencial de circuito aberto, com o tempo, foi motivada basicamente em função dos dados da literatura [7-10], obtidos anteriormente. Relatasse que na interação entre pirita e íons $\text{Hg}(\text{II})$ mais de uma espécie de mercúrio se forma na superfície do mineral. Além disso, como mencionado anteriormente (item 1.1.), verificou-se ainda [12] que na presença de íons $\text{Hg}(\text{II})$ a oxidação da pirita diminui. A curva do potencial de circuito aberto em função do tempo pode ser observada na Fig. 3.1.

Fig. 3.1. Potencial de circuito aberto do sistema pirita/íons $\text{Hg}(\text{II})$ em função do tempo.

Inicialmente observa-se que o potencial de circuito aberto diminui, cerca de 20 mV em um intervalo de aproximadamente 120 segundos. Portanto, com esses dados verifica-se que, no início da interação, uma camada protetora, na superfície da pirita, sofre ataque dos íons mercúrio expondo a superfície do mineral causando queda do potencial de circuito aberto. Numa etapa subsequente, verifica-se que o potencial aumenta e tende a um valor máximo (0,77 V). Na curva da Fig. 3.1 observa-se que no sistema pirita/íons Hg(II) , a deposição de espécies de mercúrio, enobrece a superfície do mineral. Também, o aumento do potencial de circuito aberto é uma evidência de que a deposição de espécies de mercúrio sobre a pirita, bloqueia a superfície do eletrodo. Desta maneira, os dados da Fig. 3.1 corroboram a proposta de Behra *et al.* [12].

Os ensaios em que a solução contendo íons mercúrio foi previamente desaerada (Fig. 3.2.) apresentaram um perfil semelhante ao da Fig. 3.1.

Fig. 3.2. Potencial de circuito aberto do sistema pirita/íons Hg(II) na solução desaerada em função do tempo.

A partir da semelhança entre as curvas mostradas nas Figs. 3.1 e 3.2, conclui-se que o oxigênio dissolvido não interfere no processo de deposição de espécies de mercúrio sobre a pirita. Verifica-se ainda nestes ensaios que após cerca de 3600 segundos o potencial de circuito aberto se mantém constante. Esse patamar de potenciais foi interpretado como decorrência da obtenção de uma superfície de composição constante sobre a pirita.

Foi investigado também se a mistura condutora (carbono grafite e parafina sólida) causa influência na interação entre o mineral e íons Hg(II) . Na Fig. 3.3 é mostrado o perfil potenciodinâmico do eletrodo de carbono grafite e parafina sólida. É possível observar que a densidade de corrente é baixa. Com estes resultados concluiu-se que a mistura condutora, que conecta a pirita ao condutor metálico, não influencia os processos eletroquímicos registrados para o mineral.

Fig. 3.3. Voltamograma do eletrodo de carbono grafite e parafina sólida em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,33 \text{ V}$; $E_{la} = 1,0 \text{ V}$; $E_{lc} = 0,6 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$; $A = (0,19 \pm 0,04) \text{ cm}^2$.

Foram realizados ensaios para verificar se durante a interação entre pirita e solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, ocorreria a retenção de espécies de mercúrio na mistura condutora. O eletrodo de carbono grafite e parafina sólida foi mergulhado por 30 minutos em uma solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1mM, sem agitação, lavado e introduzido na solução de trabalho. Os voltamogramas obtidos nestes ensaios reproduzem o perfil da Fig. 3.3. Sendo assim, pode-se concluir que a mistura condutora, nestas condições experimentais, não participa do processo de adsorção de íons mercúrio.

Ensaio para obter o voltamograma cíclico do eletrodo de carbono grafite e parafina sólida na solução de trabalho na presença de íons $\text{Hg}(\text{II})$ também foram realizados. Esses experimentos visavam empregar um eletrodo inerte (carbono grafite e parafina sólida) para obter evidências experimentais a respeito das regiões de potenciais onde ocorreriam as reduções de $\text{Hg}(\text{II})$ a $\text{Hg}(\text{I})$, e de $\text{Hg}(\text{I})$ a $\text{Hg}(0)$ e também onde ocorreriam os respectivos processos anódicos. Iniciando-se a varredura a partir do potencial de circuito aberto no sentido da região negativa de potenciais, nota-se um aumento significativo na corrente catódica. Na Fig. 3.4 observa-se o perfil potenciodinâmico do eletrodo de carbono grafite e parafina sólida, acrescido de um detalhe da região de carga negativa desta curva, antes e depois da inversão da varredura de potenciais.

No detalhe da Fig. 3.4, pode-se notar que após o corte catódico ocorre histerese de corrente. Quando a varredura inversa alcança 0,5 V a corrente aumenta exponencialmente dando origem a um agudo pico de corrente. Desta forma, verificam-se indícios de que nesta região de potenciais, iniciam-se os processos de oxi-redução do mercúrio metálico. Para confirmar esta hipótese, foram realizados ainda, ensaios empregando mercúrio metálico como eletrodo de trabalho.

Fig. 3.4. Voltamograma do eletrodo de carbono grafite e parafina sólida em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, na presença de íons Hg(II) , $E_i = E_{CA} = E_r = 0,33 \text{ V}$; $E_{\lambda a} = 1,0 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,6 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$. (Iniciando a varredura no sentido dos potenciais negativos).

Na Fig. 3.5 é mostrado um detalhe do voltamograma do mercúrio metálico, obtido com o eletrodo imerso, na solução de trabalho. Nesses ensaios observou-se que o potencial onde se inicia o processo de oxidação do mercúrio metálico coincide com a região de potenciais do pico anódico mostrado na Fig. 3.4. Segundo Fletcher [83] e Fletcher *et al.* [84], picos de corrente, semelhantes aos picos anódicos observados nas Figs. 3.4 e 3.5 são devidos a processos de dissolução de metais. Sendo assim, conclui-se que, nas condições experimentais empregadas, a oxidação do filme de mercúrio metálico inicia-se a 0,5 V. Por outro lado, com estes dados verifica-se que em potenciais menores que 0,5 V íons mercúrio são reduzidos a Hg^0 .

Fig. 3.5. Detalhe do voltamograma do mercúrio metálico em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,45$ V; $E_{\lambda a} = 1,2$ V; $E_{\lambda c} = -0,6$ V; $v = 20$ mV/s.

Ainda foram realizados ensaios, com a finalidade de obter os voltamogramas típicos da pirita, comparar com os dados disponíveis na literatura [79-82] e verificar a reprodutibilidade e a repetibilidade dos ensaios.

Na Fig. 3.6 se observa a sobreposição dos voltamogramas típicos da pirita obtidos com um eletrodo de carbono grafite e parafina sólida, recoberto por grãos de pirita (210 μm) em meio tampão de ácido acético e acetato de sódio, varrendo inicialmente em direção ao sentido positivo de potenciais e iniciando a varredura em direção ao sentido negativo de potenciais.

Fig. 3.6. Voltamogramas da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M (---) no sentido positivo de potenciais, (—) no sentido negativo de potenciais; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,3$ V; $E_{\lambda a} = 1,0$ V; $E_{\lambda c} = -0,6$ V; $v = 20$ mV/s. Detalhe da curva $I(E)$ na região do pico de corrente a_{II} .

Os ensaios eletroquímicos iniciados a partir do potencial de circuito aberto (E_{CA}), reproduzem os resultados obtidos por Hamilton e Woods [79], Giannetti e Rabóczkay [80], Giannetti *et al.* [81] e Giannetti e Almeida [82]. O perfil eletroquímico da pirita é facilmente reproduzido e repetido, se forem tomados os cuidados, de estocagem do mineral e confecção do eletrodo, descritos na parte experimental.

Na tabela 3.1, encontra-se as equações que representam as principais reações associadas aos picos de corrente da Fig. 3.6. Conforme recomendado pela IUPAC, os processos diretos da tabela 3.1, representam as reações de redução.

Tabela 3.1. Equações propostas para os principais processos eletroquímicos da pirita.

		catódico	anódico
$\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe(II)} + 3\text{H}_2\text{O}$	(3.1)	C_I	a_{III}
$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$	(3.2)	C_{II}	a_{II}
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$	(3.3)	C_{II}	a_{II}
$\text{Fe(II)} + 2\text{S} + 2\text{e}^- = \text{FeS}_2$	(3.4)	C_I	a_I
$\text{Fe(II)} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	(3.5)	C_I	a_I

3.2. Interação espontânea entre pirita natural e íons mercúrio e entre pirita natural e mercúrio metálico.

A interação entre pirita e íons Hg(II) e entre pirita e Hg^0 foi acompanhada empregando voltametria cíclica. Inicialmente verificou-se que o potencial de circuito aberto do eletrodo após ser mergulhado na solução contendo íons Hg(II) , lavado e introduzido na solução de trabalho, é mais positivo que o da pirita sem interação com íons Hg(II) . Este fato leva a crer que, sobre a superfície do eletrodo, ocorreu a deposição de uma ou mais espécies de mercúrio, aumentando o potencial de circuito aberto (veja pgs. 28 e 29). Na Fig. 3.7 é mostrado o perfil potenciodinâmico da pirita após sua interação com íons Hg(II) . Verifica-se a presença de novos processos eletroquímicos sobre a pirita. Observa-se também que a corrente a_I sofre histerese, o que pode estar relacionado provavelmente ao aumento de área do eletrodo.

Fig. 3.7. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com Hg(II) 1mM por 30 minutos $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V, $E_{\lambda a} = 1,0$ V; $E_{\lambda c} = -0,6$ V; $v = 20$ mV/s.

Nas Figs. 3.8 (a) e (b) são mostrados, respectivamente, um detalhe das regiões catódica e anódica do voltamograma, iniciando a varredura a partir do potencial de circuito aberto em direção ao sentido negativo de potenciais. Na varredura negativa, nota-se a presença do pico c_{II} e mais três novos processos catódicos. Invertendo a varredura de potenciais, é possível identificar o pico a_{III} da pirita em meio a cinco novos processos anódicos.

Após a interação espontânea do mineral com íons Hg(II), o processo que ocorre em c_{II} não é observado em todos os ensaios. Na maioria das vezes surge com valor de corrente menor, se comparado com as correntes obtidas na ausência de interações com íons Hg(II), como se observa na Fig. 3.8(a).

Fig. 3.8. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com Hg(II) 1mM por 30 minutos: (a) detalhe da região catódica, (b) detalhe da região anódica; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda a} = 1,0 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,6 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

Conforme tabela 3.1 o pico de corrente c_{II} é decorrente da redução de enxofre elementar presente na superfície da pirita. A falta de reprodutibilidade e a diminuição na corrente do processo c_{II} , após a interação da pirita com íons $Hg(II)$, pode ser interpretada como decorrente da forte interação entre enxofre e mercúrio. Isto pode ser verificado por meio do valor da constante de solubilidade do HgS (2×10^{-52}) [62]. Ainda nestes ensaios não se nota a presença do pico a_{II} . Os três novos processos catódicos foram denominados C_1 , C_2 e C_3 . Os cinco novos picos de corrente da região anódica foram denominados A_1 , A_2 , A_3 , A_4 e A_5 . O elevado número de novos processos eletroquímicos mostra a complexidade do sistema pirita/íons $Hg(II)$. Também é um indício de que mais de uma espécie de mercúrio se forma espontaneamente na superfície do mineral. Além disso, corrobora a proposta, encontrada na literatura, nos estudos empregando técnicas espectroscópicas e eletroquímicas [7-10,12]. No trabalho desenvolvido por Perdicakis *et al.* [9], o perfil potenciodinâmico da pirita após sua interação com solução de $Hg(NO_3)_2$ apresenta dois picos anódicos na mesma região de potenciais dos picos A_4 e A_5 da Fig. 3.8(b). A esses picos de corrente os autores [9] atribuíram o processo de oxidação do Hg^0 . Segundo esses pesquisadores [9], o mercúrio elementar se formaria apenas durante a varredura negativa de potenciais. Por outro lado, os processos A_4 e A_5 estão na mesma região de potenciais do processo anódico, relacionado para oxidação de mercúrio metálico, da Fig. 3.5. Portanto, estes dados corroboram a proposta de Perdicakis *et al.* [9]. Nesse trabalho [9], ainda foram relatados dois picos catódicos, atribuídos a redução de duas espécies de mercúrio.

Antonijevic *et al.* [85] investigaram a pirita natural como sensor eletroquímico, na titulação potenciométrica com EDTA, de Hg(II) e Ag(I). Esses pesquisadores, baseando-se em dados termodinâmicos, afirmaram que os íons Hg(II) podem reagir com a pirita de acordo com as seguintes equações:

Portanto Hg(II) pode tanto ser espontaneamente reduzido a Hg(I), como representado na equação (3.6), quanto reduzido espontaneamente a mercúrio elementar na superfície da pirita, conforme equação (3.7). No presente trabalho, foi investigada a possibilidade de formação de mercúrio metálico na superfície da pirita após sua interação com Hg(NO₃)₂ 1mM por 30 minutos.

Na Fig. 3.9 é mostrado o voltamograma da pirita, na solução de trabalho, sem interação com íons Hg(II) e após o eletrodo interagir com solução de Hg(NO₃)₂, iniciando a varredura no sentido da região positiva dos potenciais a 2 mV/s. Com a comparação entre as curvas (linhas cheia e tracejada) da Fig. 3.9 verifica-se indícios de que ocorre bloqueio da superfície exposta da pirita. A diminuição na corrente do pico a_{III} foi interpretada como decorrência da diminuição da superfície exposta do mineral devido a deposição de espécies de mercúrio.

Fig. 3.9. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, (—) após interação com íons Hg(II) 1 mM por 30 minutos, (---) sem interação com íons Hg(II) , iniciando a varredura no sentido da região positiva de potenciais; (---) $E_{\text{CA}} = 0,2 \text{ V}$; (—) $E_{\text{CA}} = 0,4 \text{ V}$; $E_i = E_{\text{CA}} = E_f = 0,5 \text{ V}$; $E_{\text{la}} = 0,7 \text{ V}$; $E_{\text{lc}} = 0,1 \text{ V}$; $v = 2 \text{ mV/s}$.

Nota-se que, no potencial de corte anódico, a corrente é cerca de vinte vezes maior para o eletrodo de pirita sem interação com íons Hg(II) , se comparado com o eletrodo que esteve previamente na solução de nitrato de mercúrio. Verifica-se ainda que, o potencial de circuito aberto se desloca no sentido positivo dos potenciais quando a pirita interagiu com íons Hg(II) . Também é possível observar que o pico de corrente atribuído a oxidação de Fe(II) a Fe(III) [79] diminui após interação com Hg(II) e que o respectivo processo catódico desaparece. Com estes dados, verifica-se também que, ocorre a diminuição na oxidação superficial da pirita, conforme proposto por Behra *et al.* [12].

Repetindo-se os ensaios com velocidade de varredura igual a 20 mV/s, não se observou a presença de qualquer pico anódico. Na Fig. 3.10 é mostrado em detalhe da oxidação do mineral após interação com íons Hg(II), mostrada na Fig. 3.9. Após o pico de corrente a_{III} são registrados dois processos anódicos, A_4 e A_5 . Picos de corrente semelhantes a estes (A_4 e A_5) foram observados por Perdicakis *et al.* [9], somente após a varredura negativa de potenciais.

Fig. 3.10. Detalhe da região anódica do voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1mM por 30 minutos, iniciando a varredura no sentido da região positiva de potenciais; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,4$ V; $E_{La} = 0,7$ V; $E_{Lc} = 0,1$ V; $v = 2$ mV/s..

Esta diferença entre os resultados obtidos por Perdicakis *et al.* [9] e o presente trabalho pode ocorrer devido às diferenças nas condições experimentais. Enquanto no trabalho de Perdicakis *et al.* [9] a interação da pirita com Hg(II) foi feita por 14 dias sob agitação constante, na presença de HClO₄, no presente trabalho a interação entre pirita e íons Hg(II) foi realizada em uma solução sem agitação por trinta minutos.

Por outro lado, a presença dos picos A_4 e A_5 no voltamograma mostrado na Fig. 3.10 corrobora a proposta de Antonievic *et al.* [85].

A interação entre pirita e mercúrio metálico foi realizada basicamente com dois objetivos. Primeiro, verificar se a amostra de pirita natural, empregada no presente estudo, é capaz de reter mercúrio metálico conforme comportamento relatado por Brown *et al.* [6]. E também comparar o perfil eletroquímico desses experimentos com o voltamograma da pirita após interação com íons $Hg(II)$.

Nesses ensaios o eletrodo foi imerso em mercúrio metálico por 30 minutos, colocado na solução de trabalho e foi registrado o voltamograma iniciando a varredura a partir do potencial de circuito aberto no sentido da região positiva dos potenciais. O potencial de circuito aberto é 20 mV maior que o potencial típico da pirita nesta solução. Este é um indício de que as espécies depositadas na superfície da pirita, após interação com Hg^0 , não recobrem a superfície do mineral da mesma maneira que após a interação do mineral com íons mercúrio $Hg(II)$.

No início da varredura negativa observa-se o pico a_{III} . Com isso, conclui-se que a superfície do mineral não foi totalmente recoberta por espécies de mercúrio. Na Fig. 3.11 foi feita a sobreposição dos voltamogramas da pirita após sua interação com íons $Hg(II)$ (- - -), e com mercúrio metálico (—). Após o pico de corrente a_{III} surge um pico de corrente nos ensaios do sistema pirita/mercúrio metálico. Este pico de corrente situa-se na mesma região de potenciais dos processos A_4 e A_5 e foi interpretado com sendo devido a oxidação de Hg^0 , depositado durante a interação do mineral com mercúrio metálico. Invertendo-se a varredura de potenciais, são observados dois processos catódicos, em ambos os ensaios, nas mesmas regiões de potenciais.

Fig. 3.11. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com Hg(II) 1mM por 30 minutos (---) $E_{CA} = E_i = E_f = 0,5$ V, sobreposto ao voltamograma da pirita após interação com mercúrio metálico por 30 minutos (—) $E_{CA} = E_i = E_f = 0,32$ V; $E_{Aa} = 1,0$ V; $E_{Ac} = -0,6$ V; $v = 20$ mV/s.

Com base nos dados mostrados na Fig. 3.11 verifica-se que a pirita pode reter íons mercúrio e também mercúrio metálico. A partir dos valores de potencial de circuito aberto, conclui-se que após interação com íons Hg(II) a superfície do eletrodo está mais recoberta.

3.3. Influência do limite catódico nos processos anódicos

Com o intuito de determinar em qual região de potenciais estaria ocorrendo a formação das espécies oxidadas nos picos A_4 e A_5 foram realizados cortes catódicos mantendo o limite anódico em 0,8 V.

Comparando as Figs. 3.6 e 3.7 é possível notar que existem três processos catódicos, C_1 , C_2 e C_3 , após a interação da pirita com íons $Hg(II)$. Sendo assim, optou-se por realizar cortes nas regiões de potenciais posteriores e anteriores a cada processo. Esses cortes foram realizados respectivamente a $-0,4$ V, $-0,3$ V, $-0,15$ V, $0,28$ V e $0,43$ V, para verificar a influência do potencial de corte catódico nos processos de oxidação.

Para o potencial de corte catódico de $-0,4$ V (Fig. 3.12) verificou-se o desaparecimento dos picos A_2 e A_3 .

Fig. 3.12. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $Hg(II)$ 1mM por 30 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = -0,4$ V; $v = 20$ mV. s^{-1} .

Logo, estes processos são decorrentes da oxidação de espécies que se formam em potenciais mais negativos que $-0,4$ V. Os picos A_4 e A_5 praticamente permanecem inalterados. Isto significa que as espécies oxidadas nesta região são formadas em potenciais menos negativos que $-0,4$ V.

Detalhando a região de potenciais dos picos A_4 e A_5 (da Fig. 3.12) pode ser observado claramente a presença de dois processos eletroquímicos.

Quando a varredura de potenciais foi invertida em $-0,3$ V (Fig. 3.13) não se registrou o pico A_1 . Este é um indício de que as espécies oxidadas em A_1 dependem de espécies formadas em potenciais mais negativos que $-0,3$ V durante a varredura negativa. Nestes ensaios verifica-se, também, um aumento na corrente do pico A_4 , enquanto a corrente do pico A_5 permanece praticamente constante.

Fig. 3.13. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com Hg(II) 1mM por 30 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V; $E\lambda_a = 0,8$ V; $E\lambda_c = -0,3$ V; $v = 20$ mV. s^{-1} .

Nos ensaios em que o corte catódico foi efetuado a $-0,15$ V, portanto, antes do pico C_3 ser atingido, nota-se o mesmo perfil do voltamograma mostrado na Fig. 3.13. Invertendo a varredura de potenciais em $-0,30$ V, fica evidente, após o corte anódico, a presença de um pico denominado C_1^I , como mostrado na Fig. 3.13.

Nos ensaios com corte catódico igual a 0,28 V, foi verificado que aparecem somente os picos A_4 e A_5 . Entretanto, ambos sofrem diminuição na corrente. O pico A_5 aparece apenas como um ombro sobreposto ao pico A_4 . Nestes ensaios, após o terceiro ciclo, os picos anódicos (A_4 e A_5) e o pico de corrente C_1 desaparecem como pode ser observado na Fig. 3.14. Desta maneira, verifica-se que existe relação entre estes processos eletroquímicos.

Fig. 3.14. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $Hg(II)$ 1mM por 30 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = 0,28$ V; $v = 20$ mV/s; (—) 1º ciclo; (----) 3º ciclo.

Com a finalidade de esclarecer a relação do pico C_1 com os processos A_4 e A_5 e identificar a natureza das espécies envolvidas no pico C_1 , foram realizados ensaios com a mesma perturbação eletroquímica, contudo, com agitação da solução de trabalho (Fig. 3.15). A solução de trabalho foi agitada empregando sistema de agitação mecânica.

Com os resultados obtidos fica evidente que as espécies reduzidas no pico C_1 são solúveis. A diminuição na corrente do pico C_1 é devida ao afastamento de espécies solúveis da interfase do eletrodo. Também, o efeito do transporte de massa é notado pelo desaparecimento dos picos de corrente A_4 e A_5 .

Fig. 3.15. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, sob agitação após interação com íons Hg(II) 1mM por 30 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5 \text{ V}$; $E_{\lambda a} = 0,8 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = 0,28 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

Nos ensaios em que a varredura foi invertida antes do potencial inicial do pico C_1 (com potencial de corte catódico igual a 0,43 V), não se registra os picos anódicos (A_4 e A_5), como mostrado na Fig 3.16. Com os dados obtidos na realização dos cortes catódicos, verifica-se que o processo denominado C_1 está relacionado com os picos A_4 e A_5 .

Entretanto, a mudança na relação entre as correntes dos picos A_4 e A_5 , com a variação do corte catódico e os dados obtidos em outros estudos [7-10,12] evidenciam que, mais de uma espécie de mercúrio, estão presentes sobre a pirita. Essas espécies, durante a varredura negativa, podem ser reduzidas a mercúrio metálico, dando origem aos picos A_4 e A_5 . Desse modo, investigou-se a possibilidade de haver mais de uma região onde ocorre a redução de espécies de mercúrio.

Fig. 3.16. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $Hg(II)$ 1mM por 30 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = 0,43$ V; $v = 20$ mV/s.

Inicialmente, após a interação entre íons $Hg(II)$ e pirita, foram efetuadas três varreduras cíclicas, na região de potenciais compreendida entre 0,28 e 0,8 V. Deste modo, os processos C_1 , A_4 e A_5 são esgotados. Após 30 segundos, com o eletrodo ainda imerso na solução de trabalho, foi feita uma quarta varredura partindo do potencial de circuito aberto, em direção ao sentido negativo dos potenciais, com limite catódico igual a $-0,4$ V. O resultado desse experimento é mostrado na Fig. 3.17.

Nesse ensaio (linha tracejada) foi obtido um perfil eletroquímico semelhante ao perfil mostrado na Fig. 3.12. Ensaios em que a quarta varredura foi efetuada imediatamente após terceiro ciclo apresentaram o mesmo perfil da linha tracejada da Fig. 3.17.

Fig. 3.17. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1mM por 30 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f$; $E_{la} = 0,8 \text{ V}$; (—) $E_i = 0,5 \text{ V}$; $E_{lc} = 0,28 \text{ V}$; (- - -) $E_i = 0,48 \text{ V}$; $E_{lc} = -0,4 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

Com os dados mostrados na Fig. 3.17, verifica-se que mais de uma espécie, presente na superfície do eletrodo, pode ser reduzida a Hg^0 possibilitando o surgimento dos processos de oxidação (picos: A_4 e A_5) observados durante a varredura positiva. Com o cálculo das cargas anódicas dos processos A_4 e A_5 ($0,34 \pm 0,1 \text{ mC/cm}^2$) (Fig. 3.17 linha tracejada), conclui-se que estes picos estão relacionados a dissolução de uma monocamada de mercúrio metálico, que equivale a $0,33 \text{ mC/cm}^2$ [86]. Esta monocamada é devida aos processos C_2 e C_3 , uma vez que a contribuição do processo C_1 foi descartada durante os três ciclos iniciais.

Nos ensaios realizados com agitação da solução de trabalho (Fig. 3.15), detectou-se um processo catódico associado a redução de espécies solúveis de mercúrio.

Cabe lembrar que, antes deste ensaio eletroquímico ser realizado, o eletrodo era retirado da solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, lavado e introduzido na solução de trabalho. Portanto, a presença de espécies solúveis na superfície do eletrodo foi interpretada como devida à lixiviação de espécies de mercúrio, em fase sólida, na superfície da pirita. Esta interpretação é corroborada pelos dados eletroquímicos, uma vez que introduzindo-se o eletrodo de pirita, após interação com íons mercúrio, na solução de trabalho nota-se que o potencial de circuito aberto tende a retomar ao valor típico da pirita natural nesta solução. Com a finalidade de determinar a natureza da espécie que se reduz no processo C_1 , foram realizados ensaios em que o voltamograma da pirita foi registrado, com o eletrodo mergulhado em solução tampão de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M contendo íons Hg(I) (Fig. 3.18) e íons Hg(II) (Fig. 3.19).

Fig. 3.18. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, na presença de íons Hg(I) , $E_i = E_{CA} = E_f = 0,6$ V; $E_{La} = 0,8$ V; $E_{Ac} = -0,4$ V; $v = 20$ mV/s.

Na varredura negativa são registrados três picos de corrente. Inicialmente, surge um pico de corrente (C_1) em 0,4 V que, termodinamicamente, pode ser associado a redução de Hg(I) para Hg^0 , como representado na equação (1.5). O pico subsequente situa-se na região de potenciais onde ocorre a redução de Fe(III) a Fe(II) (processo c_1). Observa-se, também, o processo C_3 . Contudo, na varredura positiva não se verifica a presença do processo A_1 .

Após a inversão do sentido da varredura em - 0,4 V são observados dois processos anódicos a 0,4 e 0,6 V, respectivamente. Ao primeiro é atribuído a reação inversa ao processo c_1 e o segundo pico de corrente foi interpretado como decorrência do processo de oxidação de mercúrio metálico, formado na varredura negativa. O resultado dos ensaios realizados com o eletrodo imerso na solução de trabalho, contendo íons Hg(II) , pode ser observado na Fig. 3.19.

Fig. 3.19. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, na presença de íons Hg(II) , $E_i = E_{CA} = E_f = 0,6 \text{ V}$; $E_{\lambda a} = 0,8 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,4 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

A semelhança entre as curvas potenciodinâmicas, obtidas na presença de íons Hg(I) e Hg(II) , pode ser interpretada com devido a reação entre íons Hg(II) e a superfície da pirita, conforme proposto por Antonijevic *et al.* [85] (equação 3.6). Sendo assim, íons Hg(II) poderiam reagir com a pirita dando origem a íons Hg(I) que seriam reduzidos à Hg^0 na região de potenciais do processo C_1 . Isto justifica a presença do processo C_1 em ambos os ensaios. Por outro lado, considerando a reação de disproporcionamento do íon Hg(I) (equação 1.8), verifica-se que íons Hg(II) podem estar em solução após a adição de nitrato mercurioso.

Na Fig. 3.20 é mostrada a sobreposição dos voltamogramas da pirita na solução de trabalho contendo íons Hg(I) e Hg(II) . As varreduras de potenciais foram realizadas a partir do potencial de circuito aberto em direção ao sentido positivo de potenciais.

Fig. 3.20. Sobreposição dos voltamogramas da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, na presença de: íons Hg após 60 segundos de interação: íons Hg(I) (—) $E_r = 0,4 \text{ V}$; íons Hg(II) (---) $E_r = 0,45 \text{ V}$; $E_i = E_{CA} = E_r$, $E_{\lambda_a} = 0,8 \text{ V}$; $E_{\lambda_c} = 0,06 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

No início da varredura positiva, em ambas as curvas, surge o pico a_{III} da pirita, após este pico de corrente observa-se um processo anódico. O pico de corrente a 0,6 V foi interpretado como decorrência da oxidação de $Hg(I)$ a $Hg(II)$. Após a inversão da varredura estão presentes os processos C_1 e C_1^I . O surgimento desses picos de corrente (atribuídos a redução de $Hg(II)$ e $Hg(I)$ a mercúrio metálico) reforçam a interpretação dada ao processo anódico a 0,6 V. A presença do pico A_5 , nos ensaios realizados com íons $Hg(II)$ em solução foi interpretada como devido a oxidação de $Hg(I)$, que se formaria espontaneamente durante a interação entre pirita e íons $Hg(II)$ conforme proposto por Antonijevic *et al.* [85]. Desta maneira, íons $Hg(II)$ poderiam reagir com a pirita (conforme equação 3.6) dando origem a íons $Hg(I)$. Portanto, íons $Hg(I)$ que se formaram em uma etapa eletroquímica espontânea seriam novamente oxidados a $Hg(II)$ no processo A_5 . Para investigar a formação de íons $Hg(I)$, durante a interação entre pirita e íons $Hg(II)$, foi variado o tempo de interação no potencial de circuito aberto.

Fig. 3.21. Voltamograma da pirita iniciando a varredura de potenciais imediatamente após introdução do eletrodo em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, na presença de íons $Hg(II)$, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,55$ V, $E_{\lambda_a} = 0,8$ V; $E_{\lambda_c} = 0,06$ V; $v = 20$ mV/s.

A curva da Fig. 3.21 foi obtida iniciando a varredura de potenciais imediatamente após o eletrodo ser introduzido na solução de trabalho. Nesses ensaios não se observa a presença de qualquer processo anódico. Por outro lado, após a inversão da varredura estão presentes os processos C_1 e C_1^I . Nos ensaios em que o eletrodo permaneceu por um minuto interagindo a circuito aberto com a solução de trabalho contendo íons $Hg(II)$ (Fig. 3.20 linha tracejada), foi verificado um comportamento diferente do observado na Fig. 3.21.

Na Fig. 3.22 observa-se o detalhe do início da varredura positiva, do voltamograma da pirita após sua imersão na solução de trabalho, contendo íons $Hg(II)$, variando o tempo antes de ser iniciada a varredura de potenciais.

Fig. 3.22. Detalhe do início da varredura positiva do voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, na presença de íons $Hg(II)$ por: (—) 0 minutos, $E_f = 0,55$ V; (—) 0,5 minutos, $E_f = 0,42$ V; (—) 1,0 minutos, $E_f = 0,44$ V; (---) 2,5 minutos, $E_f = 0,54$ V; $E_i = E_{CA} = E_f$, $E\lambda_a = 0,8$ V; $E\lambda_c = 0,06$ V; $v = 20$ mV/s.

Os resultados mostrados na Fig. 3.22 dão evidências de que deve ocorrer a reação entre pirita e íons Hg(II) dando origem a íons Hg(I) . Quando a varredura de potenciais é iniciada imediatamente após a introdução do eletrodo na solução de trabalho, não é registrada a presença do pico de corrente A_5 . Verifica-se que com o aumento do tempo de interação surge o pico A_5 e ocorre um aumento na corrente. Portanto, quanto maior o tempo de interação mais íons Hg(I) se formam e a corrente do pico A_5 torna-se maior.

Por outro lado, nos modelos de complexação de superfície para a adsorção de íons Hg(II) em óxidos e hidróxidos [38-42] e para pirita [12], se prevê a formação de complexos de mercúrio ternários ($\equiv \text{Sítio} - \text{HgOH}$). Ainda se prevê [12], a precipitação de Hg(OH)_2 sobre a pirita. Deste modo, espécies provenientes do filme formado poderiam ser lixiviadas da superfície dando origem a espécies como HgOH^+ (veja equação 1.10), que seria reduzida no processo C_1 . Como os potenciais de óxido-redução de íons Hg(II) e íons Hg(I) a Hg^0 são bastante próximos (veja pg. 16) no processo C_1 pode ocorrer tanto a redução de íons Hg(I) quanto de íons Hg(II) a Hg^0 .

Nos ensaios, variando o limite catódico, verificou-se que os processos A_4 e A_5 estão relacionados com os processos C_1 , C_2 e C_3 . Conclui-se que, mais de uma espécie de mercúrio são reduzidas a mercúrio metálico durante a varredura negativa. Os processos A_2 e A_3 mostrados na Fig. 3.8(b), não estão presentes quando o potencial de corte catódico é limitado em $-0,4 \text{ V}$. Além disso, estes picos de corrente são pouco reprodutivos e observados apenas quando o potencial de limite catódico é igual a $-0,6 \text{ V}$. Logo, esses processos não farão parte desse estudo. Como se observou, também, que o processo C_3 tem relação com o processo A_1 , a relação entre esses processos será discutida posteriormente.

3.4. Influência de variáveis físicas na interação entre pirita e íons Hg(II)

3.4.1. Tempo

Para se determinar a influência do tempo de interação da pirita com íons Hg(II), o eletrodo de pirita foi imerso na solução $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1mM sem agitação por 10, 20, 30 e 60 minutos.

Na Fig. 3.23, se observa o perfil potenciodinâmico obtido após o eletrodo interagir com íons Hg(II) por 10 minutos. Nestes ensaios, o potencial de circuito aberto é cerca de 50 mV menor do que o potencial observado quando a pirita interage com Hg(II) por 30 minutos.

Na região catódica do voltamograma mostrado na Fig. 3.23, nota-se o aparecimento de quatro processos de redução. Além dos picos de corrente C_1 , C_2 e C_3 é possível observar a presença do pico de corrente c_1 da pirita.

Fig. 3.23. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1mM por 10 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,45 \text{ V}$; $E_{\lambda a} = 0,8 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,4 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

A diminuição do potencial de circuito aberto com a diminuição do tempo de interação pode ser interpretada como decorrência de uma menor deposição de espécies de mercúrio sobre o eletrodo. Este fato justifica o aparecimento do pico c_1 , atribuído a redução de Fe(III) a Fe(II). Por outro lado, o potencial de circuito aberto apresenta valor intermediário entre o valor típico da pirita natural na solução de trabalho (0,3 V) e o valor obtido após a pirita interagir por 30 minutos com íons Hg(II) (0,5 V).

Na região anódica da Fig. 3.23, nota-se três picos de corrente. O pico de corrente após o pico a_{III} surge na mesma região dos processos A_4 e A_5 .

Nos ensaios em que a pirita foi colocada para interagir com íons Hg(II) por 20 minutos (Fig. 3.24) foi observado um aumento do potencial de circuito aberto.

Fig. 3.24. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1mM por 20 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,45$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = -0,4$ V; $v = 20$ mV/s.

Observando as Figs. 3.23 e 3.24, verifica-se que corrente na região dos picos A_4 e A_5 aumenta em função do tempo de interação. Estes dados reforçam a interpretação de que aumentando o tempo de imersão da pirita na solução, contendo íons $Hg(II)$, ocorre uma maior deposição de espécies de mercúrio sobre o mineral.

O perfil eletroquímico obtido após o eletrodo de pirita interagir com íons $Hg(II)$ por 30 minutos (Fig. 3.12) é semelhante à curva da Fig. 3.24. Entretanto, nos ensaios em que o eletrodo interagiu por 30 minutos com $Hg(II)$ ocorre o desaparecimento do pico C_1 .

Após 60 minutos de interação (Fig. 3.25), observa-se um aumento significativo na corrente do pico C_1 .

Fig. 3.25. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $Hg(II)$ 1mM por 60 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,6$ V; $E_{Aa} = 0,8$ V; $E_{Ac} = -0,4$ V; $v = 20$ mV/s.

Na Fig. 3.26 é mostrada a sobreposição dos voltamogramas obtidos após o eletrodo interagir com íons mercúrio por diferentes intervalos de tempo. Observa-se que o processo catódico C_1 e conseqüentemente os processos A_4 e A_5 , sofrem alterações de corrente. As correntes dos demais picos permanecem praticamente inalteradas. Com base nestes dados, pode-se concluir que, aumentando no tempo de interação entre o mineral e íons $Hg(II)$ ocorre um aumento na deposição de espécies de mercúrio sobre a pirita.

Fig. 3.26. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $Hg(II)$ 1mM por: (—) 10 minutos, (---) 20 minutos, (—) 30 minutos, (—) 60 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,6$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = -0,4$ V; $v = 20$ mV/s.

Em todos os ensaios registra-se a presença dos picos C_2 e C_3 . Observa-se, também, que a corrente destes processos não é influenciada pelo tempo de interação.

Sendo assim, nos dados mostrados na Fig. 3.26 observa-se evidências de que a espécie que se reduz no processo C_1 , somente se forma após a formação das espécies que se reduzem nos demais processos catódicos. Neste caso, a proposta de Tiffreau *et al.* [39], para a adsorção de íons mercúrio em óxidos e hidróxidos pode ser utilizada para explicar o comportamento do sistema pirita/íons Hg(II) mostrado na Fig. 3.26. Segundo esses pesquisadores [39], após a saturação dos sítios superficiais ocorre precipitação formando hidróxido de mercúrio. Como sugerido anteriormente (veja pg. 55), espécies de mercúrio como $HgOH^+$ podem estar envolvidas no processo C_1 . Portanto, aumentando o tempo de interação, ocorre aumento na deposição de $Hg(OH)_2$ (que pode gerar $HgOH^+$) e conseqüentemente registra-se aumento na corrente do pico C_1 .

Foram realizados ensaios com a finalidade de registrar o perfil potenciodinâmico da pirita após interação com íons Hg(II) por tempos inferiores a 10 minutos. Na Fig. 3.27 é mostrada a sobreposição das curvas obtidas após 1 e 2 minutos de interação. Nesses ensaios não foi registrada a presença do pico C_1 . Em ambas as curvas verifica-se os picos c_1 e C_3 . Após inversão do sentido da varredura registra-se os processos A_1 e a_{III} e um ombro na região dos processos A_4 e A_5 . Os dados mostrados na Fig. 3.27 reforçam a proposta da relação entre o processo C_3 e os processos A_1 , A_4 e A_5 , mencionada no item 3.3. Verifica-se ainda que a espécie reduzida no processo C_3 se forma rapidamente na superfície da pirita. Além disso, comparando a corrente do pico C_3 nas Figs. 3.26 e 3.27, pode-se observar que após um minuto de interação a corrente do pico C_3 não aumenta. Logo, conclui-se que em um minuto se forma a máxima quantidade da espécie que se reduz no processo C_3 . Curvas obtidas para tempos de interação entre 3 e 5 minutos são semelhantes a curva representada pela linha tracejada da Fig. 3.27. Desta forma, verifica-se que o pico c_1 sofre desdobramento com o aumento do tempo.

Fig. 3.27. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1mM por: (—) 1 minuto, (---) 2 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,4 \text{ V}$; $E_{\lambda a} = 0,8 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,4 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

Após seis minutos de interação (Fig. 3.28) verifica-se a presença dos picos C_1 e C_2 . Indícios da presença do pico C_2 foram observados nas curvas obtidas após dois minutos de interação. Verificou-se que com o aumento de tempo de interação o pico c_1 se desdobra dando origem ao processo C_2 . Somente após o surgimento dos processos C_2 e C_3 foi verificada a presença do pico C_1 . Com o surgimento do pico C_1 a corrente do processo anódico na região dos picos A_4 e A_5 aumentou, novamente mostrando a relação entre estes processos.

Fig. 3.28. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1mM por 6 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,42 \text{ V}$; $E_{\lambda a} = 0,8 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,4 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

3.4.2. Transporte de massa

Preliminarmente, a influência do transporte de massa na adsorção de íons Hg(II) sobre a pirita foi investigada, mergulhando o eletrodo na solução de $\text{Hg(NO}_3)_2$ 1mM por 30 minutos, contudo, apenas nos 10 minutos iniciais foi efetuado, com agitador magnético, o transporte de massa.

Na Fig. 3.29 se faz uma comparação do perfil eletroquímico da pirita após 30 minutos de imersão em $\text{Hg(NO}_3)_2$ na solução, sem agitação, com o voltamograma obtido após o mesmo tempo de interação, agitando a solução, contendo íons Hg(II) , nos 10 minutos iniciais. Durante a varredura negativa, a corrente do pico C_1 aumenta significativamente.

Conseqüentemente, a corrente na região dos processos A_4 e A_5 também aumenta. Entretanto, a corrente dos demais processos eletroquímicos é praticamente a mesma nos dois ensaios. Estes dados reforçam a interpretação dada ao processo C_1 no item 3.4.1. Com o transporte de massa a quantidade de espécies de mercúrio na superfície da pirita é aumentada. Desta maneira, os sítios de adsorção se saturam mais rapidamente, a precipitação de $Hg(OH)_2$ ocorre mais precocemente e verifica-se um aumento significativo na corrente do pico C_1 .

Fig.3.29. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $Hg(II)$ 1mM por 30 minutos: sem agitação (- - -), $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V, com agitação nos 10 minutos iniciais (—), $E_i = E_{CA} = E_f = 0,56$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = -0,4$ V; $v = 20$ mV/s.

Deve-se ressaltar que o perfil obtido após a interação da pirita com íons Hg(II) por dez minutos com agitação é semelhante a curva representada pela linha cheia da Fig. 3.29. Com isto, verifica-se que o efeito do transporte de massa se destaca sobre o efeito do tempo no processo de adsorção.

Conforme proposto por Percidakis *et al.* [9] e por Walcarius *et al.* [10], as espécies de mercúrio depositadas sobre a pirita podem ser reduzidas a mercúrio metálico durante a varredura negativa. Por outro lado, o mercúrio metálico oxidado na varredura positiva foi assumido ser proporcional à quantidade de espécies de mercúrio depositadas sobre a pirita [10].

No presente trabalho, com a finalidade de quantificar apenas a carga de oxidação do mercúrio metálico (picos A₄ e A₅), foi aplicada a técnica da deconvolução experimental. Os ensaios eletroquímicos eram realizados conforme programa de perturbação eletroquímica na figura abaixo:

Fig. 3.30. Programa de perturbação eletroquímica aplicada no estudo da carga de oxidação do mercúrio metálico; $E_1 > E_i$; $E_i = E_{CA} = E_f$; $E_{\lambda_c} = -0,5 \text{ V}$; $E_{\lambda_a} = 0,8 \text{ V}$; $E_{CA} = 0,5 \text{ V}$; $E^l = 0,45 \text{ V}$; $t_1 = 60 \pm 10 \text{ s}$; $t_2 = 300 \text{ s}$; $v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = 20 \text{ mV/s}$.

Na Fig. 3.30, observa-se que o programa de perturbação eletroquímica está dividido em cinco etapas. Na primeira etapa, o eletrodo é imerso na solução de trabalho e aguarda-se que o potencial de circuito aberto alcance 0,5 V, com a finalidade de iniciar o ensaio eletroquímico a partir de superfícies semelhantes. Na segunda etapa, inicia-se a varredura em direção ao sentido negativo dos potenciais. Deste modo, as espécies de mercúrio depositadas sobre a pirita são reduzidas a mercúrio metálico. Na terceira etapa, a varredura de potenciais é efetuada até que seja alcançado 0,45 V. Este potencial (E^1) é mantido por 5 minutos (4ª etapa) até que a corrente do pico a_{III} atinja valores próximos de zero. Na quinta etapa, a varredura de potenciais é retomada, para obtenção dos processos anódicos na região de potenciais dos picos de corrente A_4 e A_5 , sem interferência dos processos que ocorrem em a_{III} . Na Fig. 3.31 estão sobrepostos os voltamogramas obtidos após a pirita interagir com íons $Hg(II)$ sob convecção forçada, por diferentes intervalos de tempo.

Fig. 3.31. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $Hg(II)$ sob convecção forçada: (—) 10 minutos $E_F = 0,51$ V, (—) 20 minutos $E_F = 0,55$ V, (—) 30 minutos $E_F = 0,58$ V, (—) 60 minutos $E_F = 0,60$ V. $E_i = E_{CA} = E_f$, $E_{Aa} = 0,8$ V; $E_{Ac} = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

Após o término de cada experimento, sem retirar o eletrodo da solução de trabalho, foram efetuadas varreduras a partir do potencial de circuito aberto. Nesses ensaios não foi verificada a presença de processos anódicos na região dos picos de corrente A_4 e A_5 . Desta maneira, conclui-se que durante a primeira varredura positiva ocorre a oxidação de todo o mercúrio metálico presente sobre o eletrodo. Com os dados da Fig. 3.31 verifica-se que o transporte acelera o processo de adsorção de espécies de mercúrio sobre a pirita. Ainda ocorre um aumento razoável na corrente do pico C_1 em função da variação do tempo de interação entre pirita e íons $Hg(II)$. Na Fig. 3.32, observa-se um aumento linear da carga de oxidação do mercúrio metálico, que tende a um máximo próximo de 27 mC. Para tempos superiores a sessenta minutos não foi observado aumento da carga anódica.

Fig. 3.32. Carga anódica (Q_a) dos picos $A_4 + A_5$ em função do tempo de interação com $Hg(NO_3)_2$ 1 mM, sob convecção forçada (■).
(●) 30 minutos de interação na solução sem agitação.

Na Fig. 3.32 nota-se que a carga anódica obtida após a pirita interagir com a solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1mM por 30 minutos sob convecção forçada, é cerca de 15 vezes maior se comparada com a carga obtida após interação do mineral com íons $\text{Hg}(\text{II})$ por 30 minutos na solução sem agitação.

Nos experimentos em que foi investigada a influência do transporte de massa, a agitação da solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ foi realizada empregando agitador magnético. Com a finalidade de realizar os ensaios sob um controle rígido do transporte e verificar se sob este controle se reproduz o comportamento mostrado na Fig. 3.31 empregou-se o eletrodo rotativo de pirita. Para verificar o efeito do transporte durante a imersão esse eletrodo foi colocado para interagir com íons $\text{Hg}(\text{II})$ por 30 minutos, variando-se a velocidade de rotação do eletrodo. Na Fig. 3.33 pode ser observado o perfil eletroquímico da pirita após sua interação com íons $\text{Hg}(\text{II})$ com velocidade de rotação do eletrodo igual a 100 rpm.

Fig. 3.33. Voltamograma do eletrodo rotativo de pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $\text{Hg}(\text{II})$ 1 mM por 30 minutos a 100 rpm, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V, $E\lambda_a = 0,8$ V; $E\lambda_c = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

Observando a Fig. 3.33 verifica-se, que esta curva é semelhante ao perfil eletroquímico obtido após a pirita interagir com íons Hg(II) na solução sem agitação. A linha tracejada representa o início da segunda varredura. Novamente, pode-se observar após o corte anódico a presença dos picos de corrente C_1 e C_1^I .

Na Fig. 3.34 verifica-se o efeito da variação da velocidade de rotação, durante a imersão, nos voltamogramas obtidos. Verifica-se que o transporte desempenha um papel importante no processo de adsorção de espécies de mercúrio sobre a pirita. Ocorre um aumento significativo da corrente do processo C_1 e, conseqüentemente, no processo anódico na região de potenciais dos picos A_4 e A_5 . Como visto anteriormente, estudando a influência do tempo de interação, a corrente do processo C_3 não sofre alteração. Com esses dados, observa-se que, a etapa determinante do processo de adsorção é o transporte de massa.

Fig. 3.34. Voltamograma do eletrodo rotativo de pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1 mM por 30 minutos, (---) 100 rpm, (—) 200 rpm, (—) 400 rpm, (—) 1000 rpm, (—) 1500 rpm, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,3\text{V}$, $E_{\lambda_a} = 0,8\text{V}$; $E_{\lambda_c} = -0,5\text{V}$; $v = 20\text{ mV/s}$.

Também foi investigada a influência do transporte de massa durante a realização dos ensaios potenciodinâmicos com o eletrodo de pirita na solução de trabalho. Com a finalidade de investigar quais picos de corrente da pirita, após sua interação com íons Hg(II) , são devidos a processos que envolvem espécies em fase sólida, o eletrodo rotativo de pirita foi mergulhado na solução de $\text{Hg(NO}_3)_2$ 1 mM, sem agitação, retirado, lavado e introduzido na solução de trabalho.

Em uma etapa prévia foram realizados ensaios com o objetivo de testar a reprodutibilidade e repetibilidade apresentadas por esses eletrodos. Na Fig. 3.35 é mostrado o perfil eletroquímico do eletrodo rotativo de pirita. Verifica-se que o voltamograma obtido com o eletrodo de disco rotativo repete os dados obtidos anteriormente (Fig. 3.6) e, portanto, reproduz os dados encontrados na literatura [79-82].

Fig. 3.35. Voltamograma do eletrodo rotativo de pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,3$ V, $E_{\lambda_a} = 1,0$ V; $E_{\lambda_c} = -0,6$ V; $v = 20$ mV/s.

Com a rotação do eletrodo, verificou-se um comportamento semelhante ao relatado por Hamilton e Woods [79]. Na Fig. 3.36 é mostrada a sobreposição das curvas potenciodinâmicas da pirita variando a velocidade de rotação do eletrodo.

Fig. 3.36. Sobreposição dos voltamogramas do eletrodo rotativo de pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M (—) 1000 rpm; (- - -) 2000 rpm; (· · ·) 3000 rpm, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,3V$, $E\lambda_a = 1,0 V$; $E\lambda_c = -0,6 V$; $v = 20 mV/s$.

Com os resultados mostrados na Fig. 3.36 confirma-se a proposta da literatura para os processos eletroquímicos da pirita. Verifica-se que a pirita apresenta apenas dois processos eletroquímicos que dependem de espécies em fase sólida. Com a rotação do eletrodo ocorre o desaparecimento dos processos c_I , a_{II} e a_{III} . Como pode ser observado na tabela 3.1 estes processos dependem de espécies solúveis que são retiradas da superfície do eletrodo com a rotação. Desta maneira, os processos c_{II} e a_I , que dependem de espécies em fase sólida, são observados mesmo aumentando a velocidade de rotação.

Na Fig. 3.37 pode ser observado o perfil potenciodinâmico da pirita após interação com íons Hg(II) , iniciando a varredura em direção a região negativa de potenciais com velocidade de rotação do eletrodo igual a 2000 rpm.

Fig. 3.37. Voltamograma do eletrodo rotativo de pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1 mM por 30 minutos, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,55$ V, $E\lambda_a = 0,8$ V; $E\lambda_c = 0,5$ V; $\omega = 2000$ rpm; $v = 20$ mV/s.

Com a rotação do eletrodo, verifica-se o desaparecimento dos picos C_1 e A_1 . Como mostrado anteriormente (Fig. 3.15) o pico de corrente C_1 depende de espécies solúveis, portanto, o desaparecimento deste processo em função da rotação do eletrodo reforça a interpretação que lhe foi dada. Verifica-se ainda que o processo A_1 também desaparece com a rotação do eletrodo. Sendo assim, conclui-se que este processo é dependente de espécies solúveis. Estes dados mostram também que os processos C_2 e C_3 ocorrem devido a redução de espécies em fase sólida na superfície da pirita. Também o aparecimento do processo anódico na região de potenciais dos picos A_4 e A_5 , reforça a interpretação que foi dada a esses picos de corrente.

No item 3.3 (veja pgs. 52-55) foram observadas evidências de que íons mercúrio Hg(II) podem reagir com a pirita dando origem a íons Hg(I) . A possibilidade de ocorrência desse processo também foi investigada empregando eletrodo rotativo de pirita. O perfil eletroquímico da pirita foi obtido (com velocidade de rotação do eletrodo igual a 3000 rpm) em condições experimentais semelhantes as que geram a linha tracejada da Fig. 3.22. Com a rotação do eletrodo durante a varredura de potenciais, os íons Hg(I) , formados espontaneamente sobre a pirita, são retirados da superfície do eletrodo e o pico de corrente A_5 deve diminuir. Na Fig. 3.38 se observa a sobreposição das curvas obtidas na solução de trabalho contendo íons Hg(II) . As varreduras de potencial são iniciadas a partir do potencial de circuito aberto em direção ao sentido positivo de potenciais após o eletrodo permanecer por 2,5 minutos na solução de trabalho contendo íons Hg(II) .

Fig. 3.38. Sobreposição do detalhe do início do voltamograma do eletrodo rotativo de pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, na presença de íons Hg(II) , após 2,5 minutos de imersão sem agitação com: (---) 0 rpm e (—) 3000 rpm durante a varredura de potenciais, $E_i = E_{CA} = 0,5 \text{ V}$, $E_f = 0,8 \text{ V}$, $E\lambda_a = 0,8 \text{ V}$; $E\lambda_c = 0,06 \text{ V}$; $E_f = 0,54 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

A curva representada pela linha cheia foi obtida com velocidade de rotação do eletrodo igual a 3000 rpm. Com a diminuição na corrente do pico A_5 verifica-se que as espécies que estão envolvidas nesse processo foram retiradas da superfície do eletrodo com a rotação. Deste modo, os dados mostrados na Fig. 3.38 corroboram a justificativa dada, no item 3.3, para a presença do pico anódico (A_5) no voltamograma da pirita na presença de íons $Hg(II)$.

3.4.3. Temperatura

O eletrodo de pirita foi mergulhado em uma solução de $Hg(NO_3)_2$ 1mM, sem agitação, em diferentes valores de temperatura. Após trinta minutos, o eletrodo foi retirado, lavado, introduzido na solução de trabalho e efetuou-se a varredura de potenciais. A perturbação eletroquímica foi realizada conforme Fig. 3.30. O voltamograma obtido após a interação da pirita com a solução de $Hg(NO_3)_2$ a 283 K é mostrado na Fig. 3.39.

Fig. 3.39. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $Hg(II)$ 1 mM por 30 minutos a 283 K; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

Nesses ensaios observou-se que o pico de corrente C_1 desaparece e que o processo C_2 permanece praticamente inalterado. Mesmo assim, o processo C_3 diminui sua corrente. Na varredura positiva é observado o processo a_{III} e um pico de corrente na mesma região de potenciais dos processos A_4 e A_5 .

Com a finalidade de investigar se o desaparecimento do pico de corrente C_1 estaria relacionado com uma diminuição na temperatura da superfície do eletrodo, foram realizados ensaios diminuindo a temperatura da solução de trabalho para 283 K mantendo a temperatura da solução de $Hg(NO_3)_2$ em 298 K. Cabe lembrar que o processo C_1 foi associado a redução de espécies de mercúrio, lixiviadas na solução de trabalho. Deste modo, a temperaturas mais baixas a cinética do processo de lixiviação deve ser afetada. Na Fig. 3.40 observa-se o perfil eletroquímico da pirita na solução de trabalho a 283 K, após interação com íons $Hg(II)$ a 298 K.

Fig. 3.40. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, a 283 K, após interação com íons $Hg(II)$ 1mM por 30 minutos a 298 K; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V; $E_{la} = 0,8$ V; $E_{lc} = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

É possível observar a presença do pico de corrente C_1 mesmo quando a solução de trabalho é mantida a 283 K. Sendo assim, pode-se inferir que se a temperatura do eletrodo no início da varredura estiver mais baixa que a temperatura ambiente, a lixiviação que dá origem ao processo C_1 ainda ocorre. Com o aumento da temperatura, nota-se que ocorre um aumento global nos processos catódicos e anódicos do sistema pirita/íons $Hg(II)$. Na Fig. 3.41 foi feita a sobreposição das curvas potenciodinâmicas obtidas nos valores extremos do intervalo de temperaturas estudado.

Fig. 3.41. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $Hg(II)$ 1 mM por 30 minutos em diferentes valores de temperatura: (—) 283 K; (---) 323 K; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V; $E_{la} = 0,8$ V; $E_{lc} = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

Na Fig. 3.42 pode ser observada a curva de $\ln (Q_a/\Delta t)$ em função de $(1/T)$. A relação da densidade de carga anódica (Q_a) dos picos A_4 e A_5 com o tempo de imersão ($\Delta t = 30$ minutos) foi obtida conforme programa de perturbação eletroquímica da Fig. 3.30. O valor de Q_a é proporcional a quantidade de filme formado pela interação do mineral com íons $Hg(II)$ [10]. Portanto, a relação $Q_a/\Delta t$ é uma medida da velocidade de formação do filme e, conseqüentemente, é proporcional a constante de velocidade do processo.

Fig. 3.42. Influência do recíproco da temperatura na constante de velocidade (k) $((Q_a/\Delta t)/(\mu C\ cm^{-2}\ min))$ dos picos A_4 e A_5 .

Desta forma, do coeficiente angular da curva obtida (Fig. 3.42) estima-se o valor de energia de ativação aparente (E_a) de (32 ± 3) kJ/mol.

Na literatura há muitos trabalhos, onde se empregou a equação de Arrhenius para estimar a E_a envolvida em reações de cementação [87-95].

A reação de cementação é uma reação espontânea de natureza eletroquímica, em que um íon metálico em solução é reduzido a metal com a oxidação simultânea do metal menos nobre.

Miller [87], afirma que reações que apresentam energia de ativação aparente no intervalo entre 8,4 e 25,1 kJ/mol, são controladas por difusão e apresentam uma cinética de primeira ordem [88-95]. O valor de E_a obtido ((32 ± 3) kJ/mol), não se encontra no intervalo determinado por Miller [87] para reações de cementação, controladas por difusão. Contudo, como visto no item 3.4.2 (veja pg. 66), o transporte de massa desempenha um papel importante no processo de formação do filme. Desta forma, o critério de Miller [87] não é aplicável ao sistema pirita/íons Hg(II) devido a sua maior complexidade com relação aos processos de simples cementação. Levando isto em conta, não deve ser descartado completamente que a cinética do processo obedeça a uma ordem aparente igual a um.

Para verificar esta possibilidade foram calculadas as quantidades molares de mercúrio adsorvido em função do tempo. Com esses valores foram obtidas as concentrações de mercúrio remanescente na solução para diferentes tempos de reação ($[C_0] - [C]$).

A partir destes dados verifica-se que a deposição de espécies de mercúrio sobre a pirita segue uma cinética aparente de primeira ordem (Fig. 3.43). Do coeficiente angular da curva mostrada na Fig. 3.43 foi obtida uma constante de velocidade aparente igual a $0,9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Portanto, a partir desse valor, estimou-se que o tempo necessário para retirar 1 ppm de mercúrio da solução, nessas condições experimentais, é igual a 45 minutos.

Fig. 3.43. Variação de $\ln ([C_0] / [C_0] - [C])$ em função do tempo: temperatura de 298 K

3.5. Influência de variáveis químicas na interação entre pirita e íons Hg(II)

3.5.1. pH

Nesses ensaios a interação entre pirita e íons Hg (II) foi efetuada em diferentes valores de pH, sem agitação da solução. O pH da solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM é igual a 3, devido à hidrólise do cátion Hg^{2+} . Por meio da adição de HNO_3 0,1 M e de NaOH 0,1 M varia-se o pH da solução.

Ajustado o pH da solução contendo íons Hg(II), o eletrodo de pirita foi mergulhado por 30 minutos nessa solução, lavado, introduzido na solução de trabalho e foi efetuada a varredura de potenciais.

A resposta eletroquímica da pirita após sua interação com $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM em pH 1 é mostrada na Fig. 3.44. Os ensaios eletroquímicos são realizados conforme programa de perturbação eletroquímica mostrado na Fig. 3.30.

Fig. 3.44. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $\text{Hg}(\text{II})$ 1 mM por 30 minutos em pH 1 ajustado com HNO_3 0,1 M; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

Com a diminuição no pH observa-se menor deposição de espécies de mercúrio na superfície da pirita. Nestes ensaios os processos C_1 e C_2 desaparecem e a presença do pico de corrente c_I mostra que a superfície da pirita está ainda exposta, estando presentes os picos de corrente C_3 , A_1 , A_4 e A_5 . Estes dados corroboram os resultados mostrados na Fig. 3.12, que evidenciam que mais de uma espécie de mercúrio pode ser reduzida a mercúrio elementar durante a varredura catódica.

Aumentando o pH da solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, ocorre o surgimento dos demais picos catódicos (C_1 e C_2), o que demonstra favorecimento no processo de adsorção. Na Fig. 3.45 pode-se observar uma sobreposição das curvas potenciodinâmicas da pirita após sua interação com íons $\text{Hg}(\text{II})$ em diferentes valores de pH.

Fig. 3.45. Sobreposição dos voltamogramas da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons $\text{Hg}(\text{II})$ 1 mM por 30 minutos em diferentes valores de pH: (—) pH = 1, () pH = 2, (—) pH = 3, (—) pH = 4, (—) pH = 5, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5 \text{ V}$; $E_{Aa} = 0,8 \text{ V}$; $E_{Ac} = -0,5 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$;

Para pH acima de 5 o perfil eletroquímico permanece inalterado. Na Fig. 3.46 é mostrada a isoterma de adsorção construída a partir da resposta eletroquímica da pirita após sua interação com íons $\text{Hg}(\text{II})$ em função do pH da solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM a 25°C .

Fig. 3.46. Isotherma de adsorção obtida a partir dos dados eletroquímicos do sistema pirita/íons Hg(II), (O) dados obtidos sob convecção forçada.

A densidade de carga anódica (Q_a) é proporcional a quantidade de espécies de mercúrio adsorvidas na pirita durante a etapa de imersão do mineral na solução contendo íons Hg(II). A adsorção é desfavorecida para valores de pH menores que 3. No intervalo de pH entre 1 e 2, verifica-se a deposição de uma monocamada de espécies de mercúrio sobre a pirita. Entre 3 e 5 a adsorção aumenta e tende a um valor máximo. Para pH superiores a 5 surge um patamar na adsorção.

Curvas similares a da Fig. 3.46 foram obtidas por Mac-Naughton e James [27] e por Jean e Bancroft [7] empregando o método analítico convencional (absorção atômica) para a sua construção. E também por Walcarius *et al.* [10] empregando técnicas eletroquímicas.

Na Fig. 3.46 pode ser observado que a máxima quantidade de mercúrio adsorvido sobre a pirita é próxima de vinte monocamadas. Foi proposto anteriormente [7], que o valor de pH correspondente à retirada de metade da quantidade total de espécies em solução é o pH_{50} . Como no presente trabalho a quantidade máxima de mercúrio adsorvido sobre a pirita é próxima de vinte monocamadas e em pH igual a 3,4 verifica-se a deposição de dez monocamadas, conclui-se que 3,4 é o pH_{50} . No trabalho de Jean e Brancroft [7], foram encontrados valores de pH_{50} , para a adsorção de mercúrio, entre 1 e 4.

Os resultados obtidos anteriormente [7,10,12] e o presente trabalho dão evidências de que espécies de mercúrio hidroxiladas se adsorvem na superfície do mineral. Entretanto, os íons Hg^{2+} apresentam afinidade, relativamente menor, com a superfície da pirita. Na superfície da pirita podem ser encontrados sítios ácidos (Fe^{2+}) e sítios básicos (S_2^{2-}). Admitindo que a adsorção de espécies de mercúrio sobre o mineral seria controlada por esses sítios ativos. Espécies como Hg^{2+} , predominantes em meio fortemente ácido (pH entre 1 e 2), seriam adsorvidas nos sítios básicos. No intervalo de pH entre 2 e 5 ocorre o predomínio de $Hg(OH)^+$. Estas espécies também são adsorvidas nos sítios básicos. Para valores de pH superiores a 5 unidades, $Hg(OH)_2$ é a espécie predominante. Deste modo, estas espécies poderiam se depositar sobre a pirita nas condições experimentais. Nos ensaios em que foram verificadas a influência do transporte de massa e do pH (Fig. 3. 46), observou-se que em pH 3 ocorre um aumento significativo no processo de adsorção. Conclui-se que este valor de pH é uma condição experimental que favorece a deposição de espécies de mercúrio sobre a pirita.

Investigou-se também o efeito da variação do pH da solução de trabalho no perfil potenciodinâmico da pirita após interação com íons Hg(II) . Inicialmente foram realizados ensaios para conhecer qual o perfil eletroquímico da pirita em diferentes valores de pH. Realizaram-se ensaios eletroquímicos em soluções que apresentavam valores de pH, compreendidos entre 3,4 e 5,9. Estas soluções foram preparadas conforme tabela 2.1. Este intervalo abrange a região de pH onde se verifica o aumento exponencial da adsorção de espécies de mercúrio (Fig. 3.46).

Na Fig. 3.47 é feita uma comparação dos voltamogramas obtidos em soluções de pH 5,0 e 5,9, com o perfil eletroquímico da pirita em pH 4,5 varrendo a partir do potencial de circuito aberto em direção ao sentido negativo de potenciais.

Fig. 3.47. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético/acetato de sódio: pH = 5,9 (- - -) $E_{CA} = 0,2 \text{ V}$; pH = 5,0 (—) $E_{CA} = 0,27 \text{ V}$; pH = 4,5 (. . .) $E_{CA} = 0,29 \text{ V}$; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5 \text{ V}$; $E_{Ab} = 0,8 \text{ V}$; $E_{Ac} = -0,5 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

A mudança no potencial dos processos eletroquímicos da pirita em função da variação do pH da solução de trabalho corrobora a interpretação encontrada na literatura [79-82], para esses processos.

Foram obtidos os perfis eletroquímicos da pirita, após interação com íons Hg(II) , em soluções de trabalho com diferentes valores de pH. Esses ensaios objetivam verificar a influência do próton H^+ nos processos catódicos do sistema pirita/íons Hg(II) . Na Fig. 3.48 observa-se a sobreposição do detalhe da região catódica das curvas obtidas em pH 4,5; 5,0 e 5,9.

Fig. 3.48. Detalhe da região catódica do voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M acetato de sódio 0,25 M, após interagir com íons Hg(II) 1mM por 30 minutos:

pH = 5,9 (- - -) $E_{\text{CA}} = 0,44 \text{ V}$; pH = 5,0 (—) $E_{\text{CA}} = 0,48 \text{ V}$; pH = 4,5 (. . .) $E_{\text{CA}} = 0,50 \text{ V}$;
 $E_i = E_{\text{CA}} = E_f = 0,5 \text{ V}$; $E_{\text{la}} = 0,8 \text{ V}$; $E_{\text{lc}} = -0,5 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

Na Fig. 3.48 observa-se que somente os picos C_2 e C_3 , sofrem influência da variação na concentração do próton H^+ . Portanto, no processo C_1 não há participação de íons H^+ , o que corrobora a proposta sugerida para o pico C_1 , no item 3.3.

Por meio dos ensaios empregando o eletrodo de disco rotativo (Fig. 3.37) verificou-se que os processos C_2 e C_3 são decorrentes da redução de espécies em fase sólida. Visto que o processo C_2 também não apresenta um processo inverso, na varredura positiva (Fig. 3.12). A este pico de corrente se sugere uma explicação semelhante a interpretação dada por Maddox [49], a um pico de corrente com as mesmas características, no sistema pirita/íons $Ag(I)$.

Para o sistema pirita/íons $Hg(II)$ as equações (3.8) e (3.9) poderiam representar respectivamente as etapas química a circuito aberto e eletroquímica durante a varredura de potenciais.

Na equação (3.9) verifica-se que o próton H^+ participa do processo C_2 . Os valores do potencial de pico do processo C_2 foram obtidos dos ensaios realizados em diferentes valores de pH. Na Fig. 3.49 é mostrada a curva do potencial de pico do processo C_2 em função do pH da solução de trabalho. A curva da Fig. 3.49 segue a equação da reta representada por:

$$E = a - b\text{pH}. \quad (3.10)$$

Com valores de **a** e **b** respectivamente iguais a 0,414 e 0,068.

Fig. 3.49. Potencial de pico do processo C₂ em função do pH da solução de trabalho.

Admitindo que a reação representada pela equação (3.9) poderia ocorrer dando origem ao processo C₂. A equação de Nernst para este processo seria:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}_{1-x-y}\text{Hg}_y\text{S}_{2-z(s)}} a_{\text{H}_2\text{S}}}{a_{\text{Fe}_{1-x-y}\text{Hg}_y\text{S}_{2(s)}} a_{\text{H}^+}^2} \quad (3.11)$$

Supondo que as atividades dos sólidos são unitárias, a equação 3.11 pode ser escrita como:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{S}} - \frac{2RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \quad (3.12)$$

Comparando as equações (3.10 e 3.12), verifica-se que no termo **b** esta contida a relação do $2(H^+)/2(e^-)$, que é obedecida no processo C_2 .

Conforme proposto por Brandon *et al.* [73] na região de potenciais do pico C_3 pode ocorrer a redução de sulfeto de mercúrio a mercúrio metálico. Este processo eletroquímico é representado pela equação (1.15).

Os valores do potencial do pico de corrente C_3 foram obtidos dos ensaios realizados em diferentes valores de pH. Na Fig. 3.50 é mostrada a curva do potencial de pico do processo C_3 em função do pH da solução de trabalho.

Fig. 3.50. Potencial de pico do processo C_3 em função do pH da solução de trabalho.

A curva da Fig. 3.50 também segue a equação da reta representada pela equação 3.10. Os valores de **a** e **b** são respectivamente 0,108 e 0,060.

Admitindo que a reação representada pela equação (1.15) pode ocorrer dando origem ao processo C₃. A equação de Nernst para este processo seria:

$$E = E^0 - RT/nF \ln a_{\text{Hg}^0} a_{\text{H}_2\text{S}} / a_{\text{HgS}} a^2\text{H}^+ \quad (3.13)$$

Supondo que as atividades do mercúrio metálico e do sulfeto de mercúrio são unitárias, a equação (3.10) também pode ser escrita como:

$$E = E^0 - RT/2F \ln a_{\text{H}_2\text{S}} - 2RT/2F \ln 1/a_{\text{H}^+} \quad (3.14)$$

Aplicando ao pico C₃ o mesmo tratamento dado ao pico C₂ verifica-se também que no termo $\ln$ esta contida a relação do $2(\text{H}^+)/2(\text{e}^-)$. Portanto esta relação corrobora a proposta de que no processo C₃ pode ser devido a redução de sulfeto de mercúrio a mercúrio metálico conforme a equação (1.15). Sendo assim o processo A₁ pode ser interpretado como decorrência do processo representado pela equação (1.15) invertida. Conforme verificado no item 3.3, o pico de corrente denominado A₁ somente é observado quando o corte catódico é efetuado em potenciais mais negativos que - 0,3 V. A diminuição da corrente do pico A₁ se comparada com a corrente do pico C₃ se deve ao fato do H₂S gerado na reação representada pela equação (1.15), se afastar da superfície do eletrodo, desfavorecendo o processo representado pela equação (1.15) invertida. Além disso, a interpretação dada aos processos C₃ e A₁, é sustentada pelos resultados obtidos com eletrodo rotativo. Nesses ensaios verificou-se que com a rotação do eletrodo o processo C₃ se mantém, mas o processo A₁ desaparece.

Foram realizados experimentos com a finalidade de verificar qual o efeito combinado do pH (da solução contendo íons Hg(II)) com o transporte de massa no processo de adsorção. Inicialmente o pH da solução de Hg(NO₃)₂ 1 mM foi ajustado para um.

Feito isto, o eletrodo foi mergulhado nesta solução por 10 minutos. Durante a interação entre o mineral e a solução, a velocidade de rotação do eletrodo foi mantida a 800 rpm. Após este procedimento o eletrodo foi retirado, lavado, introduzido na solução de trabalho e efetuada a varredura de potenciais sem agitação da solução. O perfil eletroquímico obtido pode ser observado na Fig. 3.51.

Fig. 3.51. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1mM em pH 1 por 10 minutos a 800 rpm, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,45$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

Nestes ensaios apenas os processos catódicos c_1 e C_3 são observados. O desaparecimento do pico de corrente C_1 pode ser interpretado como devido à falta de espécies hidrolisadas, na superfície do eletrodo.

Como visto anteriormente (Fig. 3.45) o processo C_1 somente esta presente, quando o eletrodo de pirita é mergulhado em soluções que apresentam pH igual ou superior a três. Observando a Fig. 3.51 novamente pode-se verificar a relação existente entre os picos C_3 e A_1 e entre os picos C_1 e C_3 com os processos A_4 e A_5 . Na Fig. 3.51 observa-se ainda que quando íons Hg^{2+} são a espécie predominante em solução, o processo de adsorção é desfavorecido e o transporte de massa não causa um aumento significativo no processo de adsorção. Anteriormente [10] também foi relatada a baixa adsorção de íons Hg^{2+} sobre a pirita.

Na Fig. 3.52 observa-se o perfil potenciodinâmico obtido após a pirita interagir com íons $Hg(II)$, para valor de pH da solução de $Hg(NO_3)_2$ igual a seis. O perfil eletroquímico mostrado é semelhante à curva obtida após a pirita interagir com íons $Hg(II)$, no mesmo valor de pH, sem o transporte de massa (veja Fig. 3.45).

Como pode ser verificado no item 3.4.2 o efeito causado pelo transporte de massa, no perfil eletroquímico do sistema pirita/íons $Hg(II)$, é um aumento significativo na corrente do processo C_1 . O fato da corrente do pico C_1 não ter aumentado nos ensaios com rotação, pode ser interpretado como devido ao afastamento de espécies de mercúrio hidrolisadas (pouco solúveis) da superfície do eletrodo. Cabe lembrar que neste intervalo de pH ocorre o predomínio de $Hg(OH)_2$. Com a rotação do eletrodo essas espécies, que devem estar fisicamente adsorvidas, seriam retiradas da superfície do eletrodo após serem formadas. Sendo assim, a ausência dessas espécies sobre o eletrodo, justifica a corrente do pico C_1 não aumentar. Por outro lado, quando a interação entre pirita e íons $Hg(II)$ foi feita em pH 3, sob convecção forçada (veja Fig. 3.34), verifica-se um aumento exponencial na corrente do pico C_1 com a rotação do eletrodo.

Fig. 3.52. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1mM em pH 6 por 10 minutos a 800 rpm, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,45$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

A partir desses dados pode-se inferir que ocorre uma maior adsorção de espécies de mercúrio sobre a pirita, quando a interação entre o mineral e íons Hg(II) é efetuada, impondo o transporte de massa numa solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM em pH 3.

3.5.2. Concentração de íons Hg na solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

O eletrodo de pirita foi colocado para interagir com soluções de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ de concentração 1×10^{-4} e 1×10^{-2} M. Na Fig. 3.53 pode-se observar o perfil eletroquímico obtido após a imersão da pirita em solução de nitrato de mercúrio 1×10^{-4} M.

Fig. 3.53. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com $\text{Hg(II)} 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ por 30 minutos; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,41 \text{ V}$; $E_{\lambda a} = 0,8 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,5 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

Nestes ensaios, obteve-se um potencial de circuito aberto menor do que o potencial obtido após a interação com íons $\text{Hg(II)} 1 \text{ mM}$. Pode ser observado que o pico C_1 desaparece e ocorre uma diminuição na corrente dos processos A_4 e A_5 .

Na Fig. 3.54 é mostrada a sobreposição dos perfis eletroquímicos da pirita após interagir com $\text{Hg(NO}_3)_2 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (—) e 1 mM (- - -) para o mesmo tempo de interação. Nota-se que as espécies que se reduzem nos processos C_2 e C_3 , não sofrem influência da concentração. Com estes dados verifica-se que as espécies que se reduzem nestes processos (C_2 e C_3) se formam sempre, aproximadamente, numa mesma quantidade, tanto após a interação com íons $\text{Hg(II)} 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ quanto com íons $\text{Hg(II)} 1 \text{ mM}$. Deste modo, fica reforçada a proposta de que os processos C_2 e C_3 estão relacionados a uma monocamada de mercúrio (veja pg. 49).

Fig. 3.54. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após sua interação com Hg(II) por 30 minutos: 1×10^{-4} M (—) $E_i = E_{CA} = E_f = 0,41$ V e 1 mM (---) $E_i = E_{CA} = E_f = 0,5$ V, $E_{Ad} = 0,8$ V, $E_{Ac} = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

O comportamento eletroquímico da pirita após interação com íons Hg(II) 1×10^{-2} M é mostrado na Fig. 3.55. Inicialmente, verificou-se que o potencial de circuito aberto é maior ($E_{CA} = 0,6$ V) do que os valores obtidos após a pirita interagir com soluções contendo íons mercúrio 1×10^{-4} M ($E_{CA} = 0,41$ V) e 1 mM ($E_{CA} = 0,5$ V). Como pode ser observado na Fig. 3.55, no início da varredura negativa, surge um grande pico de corrente na região do pico C_1 . Ainda na varredura negativa surge o processo C_3 com um valor de corrente próximo dos valores mostrados na Fig. 3.54. Após a inversão da varredura de potenciais, surge apenas o pico a_{III} , seguido de um grande pico na região de potenciais dos processos A_4 e A_5 .

Fig. 3.55. Voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1×10^{-2} M por 30 minutos; $E_i = E_{CA} = E_f = 0,6$ V; $E_{\lambda a} = 0,8$ V; $E_{\lambda c} = -0,5$ V; $v = 20$ mV/s.

Nestes dados (Fig. 3.55) e nos resultados obtidos estudando a influência do transporte no processo de adsorção de íons Hg(II) na pirita (item 3.4.2) se observa evidências de que o processo de adsorção é controlado por difusão. O Aumento da corrente do pico C_1 pode ser explicado como decorrência de uma maior precipitação de espécies de mercúrio sobre a pirita devido à alta relação cátion/substrato (veja pgs. 11 e 55).

3.6. Estudos empregando HgS (preto e vermelho)

Como relatado anteriormente, existe ainda muita controvérsia na literatura sobre a formação de sulfeto de mercúrio na interação entre pirita e íons mercúrio. Além disso, na literatura os dados da resposta eletroquímica do HgS são escassos [73].

Para verificar a possível formação de sulfeto de mercúrio na superfície da pirita, foram realizados ensaios, complementares, empregando eletrodos construídos com HgS_(preto) e HgS_(vermelho) e comparados os voltamogramas. O voltamograma do (HgS_(preto)), na solução de trabalho, é mostrado na Fig. 3.56.

Fig. 3.56. Voltamograma do HgS_(preto) em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,6 \text{ V}$; $E_{\lambda a} = 1,0 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,6 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

A varredura de potenciais é iniciada a partir do potencial de circuito aberto em direção a região negativa de potenciais. O potencial de circuito aberto é próximo do valor obtido com a pirita após interação com íons Hg(II) . Observa-se apenas um pico de corrente a 0,08 V e o aumento exponencial da corrente catódica na região de potenciais próxima a $-0,2$ V. Na varredura positiva (Fig. 3.56) observa-se a presença de 5 picos de corrente e após a inversão da varredura surgem três processos catódicos.

Para potenciais próximos de $-0,1$ V é termodinamicamente prevista a redução de HgS a Hg^0 , conforme proposto por Brandon *et al.* [73] na redução de $\text{HgS}_{(\text{preto})}$ em H_2SO_4 0,5M. O pico de corrente C_3 do sistema pirita/íons Hg(II) inicia-se em potenciais próximos a $-0,1$ V.

No voltamograma publicado por Brandon [73] os limite catódico e o anódico foram respectivamente $-0,35$ V e $0,44$ V (em relação ao EPH). Iniciando a varredura, a partir do potencial de circuito aberto, em direção ao sentido negativo de potenciais verificou-se [73] que após $-0,1$ V a densidade de corrente catódica aumenta exponencialmente. Esse aumento foi interpretado [73] como devido a redução de HgS formando mercúrio metálico e H_2S (equação 1.15). Após inversão da varredura observou-se apenas um processo anódico, com densidade de corrente menor do que a densidade de corrente catódica. Os autores [73] assumiram que este pico anódico é devido ao processo representado pela equação 1.15 invertida. Desta forma, se justifica a diminuição da densidade de corrente do processo anódico, pois este depende de H_2S formado na varredura negativa. No presente trabalho verificou-se a presença de picos de corrente (C_3 e A_1) semelhantes os processos relatados por Brandon [73]. A partir dos dados obtidos nos itens 3.4.2 (veja pg. 71) e 3.5.1 (veja pg. 88) foi dada uma interpretação semelhante, a da literatura [73], para esses processos. Como, nesse trabalho [73], não se discute em que região de potenciais ocorreria a oxidação de mercúrio metálico (sem a participação de H_2S) fica a dúvida se o limite de potenciais estudado possibilita observar outros processos eletroquímicos do $\text{HgS}_{(\text{preto})}$.

Por outro lado, o voltamograma da Fig. 3.56 apresenta regiões semelhantes com o voltamograma do sistema pirita/íons Hg(II) . Picos de corrente similares podem ser vistos tanto na região catódica (pico C_2) quanto na região anódica (picos A_1 , A_4 e A_5).

Na Fig. 3.57 é mostrado um detalhe da região catódica do voltamograma da pirita, após sua interação com íons Hg(II) (linha pontilhada) sobreposto ao detalhe do voltamograma do $\text{HgS}_{(\text{preto})}$ (linha cheia). Iniciando a varredura em direção a região negativa de potenciais nota-se um largo pico catódico (C_2) em 0,08 V em ambos os voltamogramas. Observa-se também que o $\text{HgS}_{(\text{preto})}$ não apresenta o processo que dá origem a substância que se reduz no pico de corrente C_1 .

Fig. 3.57. Detalhe da varredura catódica do voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1 mM por 30 minutos $E_{\text{CA}} = E_i = E_f = 0,5 \text{ V}$ (---) sobreposto ao detalhe varredura catódica do voltamograma do $\text{HgS}_{(\text{preto})}$ $E_{\text{CA}} = E_i = E_f = 0,6 \text{ V}$ (—); $E_{\text{la}} = 1,0 \text{ V}$; $E_{\text{lc}} = -0,6 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

Na Fig. 3.58, observa-se o detalhe da sobreposição da região anódica das curvas mostradas na Fig. 3.57. Nota-se que os perfis potenciodinâmicos dos dois ensaios apresentam picos de corrente semelhantes (A_1 , A_4 e A_5). Os picos A_4 e A_5 foram interpretados como devido a oxidação de mercúrio metálico, portanto o pico anódico, no voltamograma do $\text{HgS}_{(\text{preto})}$, será interpretado da mesma maneira. Logo, os processos catódicos observados, após a inversão do sentido da varredura, na Fig. 3.56 foram atribuídos a redução de espécies de mercúrio formadas na varredura positiva.

Da mesma maneira que observado no sistema pirita/íons Hg(II) , o processo anódico em 0,6 V não se altera com a agitação da solução, entretanto os respectivos processos catódicos desaparecem, o que reforça a interpretação dada a esses processos.

Fig. 3.58. Detalhe da varredura positiva do voltamograma da pirita em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, após interação com íons Hg(II) 1 mM por 30 minutos $E_{\text{CA}} = E_i = E_f = 0,5 \text{ V}$ (---), sobreposto ao detalhe varredura anódica do voltamograma do $\text{HgS}_{(\text{preto})}$, $E_{\text{CA}} = E_i = E_f = 0,6 \text{ V}$ (—); $E_{\text{la}} = 1,0 \text{ V}$; $E_{\text{lc}} = -0,6 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

O perfil eletroquímico do $\text{HgS}_{\text{(vermelho)}}$ (Fig. 3.59) difere do obtido com $\text{HgS}_{\text{(preto)}}$. Inicialmente, nota-se que o potencial de circuito aberto do $\text{HgS}_{\text{(vermelho)}}$ (0,4 V) é menor que o do $\text{HgS}_{\text{(preto)}}$ (0,6 V). A corrente registrada é baixa (da ordem de 10^{-7} A) e, portanto menor que a do $\text{HgS}_{\text{(preto)}}$. Essa diferença de condutividade se deve os valores de banda proibida (Ebp) destas substâncias (veja pg. 18).

Fig. 3.59. Voltamograma do $\text{HgS}_{\text{(vermelho)}}$ em solução de ácido acético 0,25 M e acetato de sódio 0,25 M, $E_i = E_{CA} = E_f = 0,4$ V; $E_{La} = 1,0$ V; $E_{Lc} = -0,6$ V; $v = 20$ mV/s.

Os valores de corrente apresentados pelo $\text{HgS}_{\text{(vermelho)}}$ e $\text{HgS}_{\text{(preto)}}$ confirmam os dados termodinâmicos, que indicam que o $\text{HgS}_{\text{(vermelho)}}$ ($\Delta G_f^0 = -46,4$ kJ/mol) é mais estável que o $\text{HgS}_{\text{(preto)}}$ ($\Delta G_f^0 = -44,4$ kJ/mol) [73]. Com o baixo valor de corrente do $\text{HgS}_{\text{(vermelho)}}$ se conclui que sua detecção eletroquímica sobre a pirita não é possível. Por outro lado, a região onde se inicia o processo C_3 coincide com a região de potenciais onde relatasse [73] redução de HgS .

Sendo assim, verificou-se que na superfície da pirita pode estar presente HgS ou mais provavelmente uma substância com energia semelhante. Ainda, no item 3.3 (veja pg. 49) observa-se que os picos C_2 e C_3 estão relacionados com uma monocamada. Estes dados comprovam a proposta de Jean e Bancroft [7] e de Hyland *et al.* [8] para a formação de HgS sobre a pirita.

Conclusões

4. Conclusões

O deslocamento do potencial de circuito aberto em direção a região positiva dos potenciais, é devido à deposição espontânea de espécies de mercúrio sobre o mineral. O elevado número de processos eletroquímicos detectados após a interação entre pirita e íons mercúrio mostra a complexidade dos processos envolvidos.

Do comportamento eletroquímico apresentado pelo eletrodo, após ter estado submerso em solução contendo íons mercúrio, podem ser inferidas às seguintes conclusões:

- a) Ocorre a deposição espontânea de mercúrio metálico sobre o mineral.
- b) Parte do filme formado é lixiviado na solução de trabalho.
- c) Processos semelhantes (catódicos e anódicos) foram encontrados nos perfis eletroquímicos do $\text{HgS}_{(\text{preto})}$ e na pirita após sua interação com íons mercúrio. Conclui-se que entre as duas espécies de sulfeto de mercúrio, apenas o $\text{HgS}_{(\text{preto})}$ pode ser detectado eletroquimicamente na superfície da pirita. Contudo, a técnica empregada não permite afirmar que tenha sido gerado $\text{HgS}_{(\text{preto})}$ na superfície.
- d) As espécies de mercúrio depositadas sobre a pirita, são reduzidas a mercúrio metálico durante a varredura negativa.
- e) Entre as variáveis físicas estudadas o transporte de massa se destaca. Verifica-se um aumento significativo na velocidade do processo de adsorção sob convecção forçada em valores de pH próximos de três. A deposição de espécies de mercúrio sobre a pirita após trinta minutos sob convecção forçada, é cerca de 15 vezes maior se comparada com a deposição obtida após o mesmo tempo na solução sem agitação.

- f) A hidrólise desempenha um papel importante no processo de adsorção. Para valores de pH menores que 3, forma-se no máximo uma monocamada de filme de mercúrio, ocorrendo diminuição no processo de adsorção. O processo C_1 não é registrado nos voltamogramas obtidos após a pirita interagir com íons $Hg(II)$ em pH igual ou menor que 2. Com isto conclui-se que este processo está relacionado com a presença de espécies hidrolisadas sobre o mineral. Entre valores de pH 3 e 5 o processo de adsorção aumenta e tende a um valor máximo. Para pH superior a 5 observa-se um patamar nos valores de monocamadas depositadas.
- g) O transporte de massa somente melhora a deposição no intervalo de pH entre 3 e 5.

5. Implicações do trabalho

O presente trabalho emprega metodologia para o acompanhamento eletroquímico da interação espontânea entre pirita e íons Hg(II). Além disso, foi verificada sob quais condições experimentais a adsorção é favorecida. Nos resultados obtidos observa-se que, sob as condições experimentais, tanto a adsorção de mercúrio metálico quanto a deposição de espécies de mercúrio, após interação do mineral com íons Hg(II), são espontâneas sobre a pirita. Sendo assim a utilização deste mineral como um filtro para efluentes contendo íons mercúrio deve ser considerada. Entre as variáveis estudadas (pH, temperatura, tempo de interação, transporte de massa, concentração), foi verificado que o transporte de massa causa um aumento significativo na velocidade do processo de adsorção (para valores de pH próximos de três). Portanto esta variável deve ser levada em consideração, na construção de sistemas, que empreguem pirita como substrato, para tratar efluentes.

Sugestões para trabalhos posteriores

6. Sugestões para trabalhos posteriores

As investigações podem prosseguir estudando a influência da superfície da pirita, transformada eletroquimicamente, no processo de adsorção de íons mercúrio. Deste modo, pode-se gerar sítios de adsorção e desta maneira conhecer melhor e controlar a variável superfície. Ainda se sugere a realização de estudos visando investigar a possibilidade de reutilização do mercúrio adsorvido na pirita. Outra estratégia seria a realização de um estudo eletroquímico (comparativo) empregando pirita natural, sintética e amorfa, para adsorver íons mercúrio ou outros íons metálicos de interesse ambiental.

Seria interessante, também, a construção de um reator de bancada empregando pirita natural nas condições em que a adsorção é favorecida.

Resumo

7. Resumo

A interação espontânea entre pirita e íons mercúrio foi acompanhada por meio de voltametria cíclica. Eletrodos de carbono grafite e parafina sólida recobertos com grãos de pirita foram mergulhados em soluções contendo íons mercúrio, retirados, lavados e introduzidos na solução de trabalho (solução tampão de ácido acético 0,25M e acetato de sódio 0,25M). Eletrodos que previamente estiveram imersos na solução contendo íons Hg(II) apresentaram um potencial de circuito aberto maior que o potencial típico da pirita na mesma solução.

Com o elevado número de novos processos eletroquímicos detectados verifica-se a complexidade do sistema pirita/íons Hg(II) e que mais de uma espécie de mercúrio se deposita espontaneamente sobre o mineral.

A possibilidade de formação de sulfeto de mercúrio sobre a pirita foi investigada construindo eletrodos com duas espécies de sulfeto ($\text{HgS}_{(\text{preto})}$ e $\text{HgS}_{(\text{vermelho})}$). A resposta eletroquímica do $\text{HgS}_{(\text{preto})}$ apresenta processos catódicos e anódicos semelhantes aos processos observados no voltamograma da pirita, após sua interação com íons Hg(II). Entretanto, o perfil eletroquímico do $\text{HgS}_{(\text{vermelho})}$ não apresenta qualquer semelhança com voltamograma do sistema pirita/íons Hg(II).

Realizou-se estudos para verificar a influência de variáveis químicas (concentração e pH) e físicas (tempo, temperatura e transporte de massa). Observou-se que o transporte de massa acelera o processo de adsorção de espécies de mercúrio sobre a pirita e determinou-se a melhor condição experimental de retirada de íons mercúrio.

Abstract

8. Abstract

The spontaneous interaction between pyrite and mercury ions was studied employing cyclic voltammetry. The electrodes, consisting of solid paraffin and graphite covered by pyrite particles, were immersed in solutions containing mercury ions. After mineral/mercury ions interaction, the electrode was washed and introduced in the working solution (acetic acid 0,25M and acetate of sodium 0,25M). Electrodes which were immersed in the solution containing mercury ions, presented a open circuit potential more positive than that of the pyrite in the same solution.

The high number of new electrochemical processes detected denotes the complexity of the system pyrite/mercury ions and indicates that several species of mercury may deposit spontaneously on the mineral surface.

The possibility of formation of mercury sulfide on the pyrite was investigated employing electrodes constructed with $\text{HgS}_{(\text{Black})}$ and $\text{HgS}_{(\text{red})}$. The electrochemical response of $\text{HgS}_{(\text{black})}$ presents cathodic and anodic processes similar to that observed in the voltammogram of pyrite, after interaction with mercury ions. The potentiodynamic profile of $\text{HgS}_{(\text{red})}$ it does not present any similarity with the voltammogram of the system pyrite/mercury ions.

Studies were carried out to verify the influence of chemical (concentration and pH) and physical variables (time, temperature and mass transport). It was observed that the mass transport accelerates the adsorption process of mercury species on the pyrite surface and the optimal experimental condition for scavenging mercury ions was determined.

Referências bibliográficas

9. Referências bibliográficas

- [1] M. Fujiki e S. Tajima, *Water Sci. Technol.*, **25** (11) (1992) 133.
- [2] National Materials Advisory board Report, *J. Metals*, **22** (5) (1970) 28.
- [3] H. Rustam e Hambit, *Brain.*, **97** (1974) 499.
- [4] W. C. Pfeiffer e L. D. Lacerda, *Environ. Technol. Lett.*, **9** (1988) 325.
- [5] L. D. Lacerda, W. C. Pfeiffer, A. T. Ott e E. G. Silveira, *Biotropica* **21** (1989) 91.
- [6] J. R. Brown, M. Bancroft e W. S. Fyfe, *Environ. Sci. Tech.*, **13** (1979) 1142.
- [7] J. E. Gilles e M. Bancroft, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50** (1986) 1455.
- [8] M. M. Hiland, J. E. Gilles e M. Bancroft, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54** (1990) 1957.
- [9] M. Perdicakis, N. Grosselin e J. Bessière, *Anal. Chim. Acta* **385** (1999) 467.
- [10] A. Walcarius, J. Devoy e J. Bessière, *Environ. Sci. Technol.*, **33** (1999) 4278.
- [11] J. E. Gilles e M. Bancroft, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49** (1985) 979.
- [12] P. Behra, P. Bonnissel-Gissingier, M. Alnot, R. Revel e J. J. Ehrhardt, *Langmuir* **17** (2001) 3970.
- [13] K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska., *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
- [14] B. E. Reed e M. R. Matsumoto, *Sep. Sci. Technol.*, **28** (1993) 2179.
- [15] A. Estupinán, D. Sarmiento e A.M.B. Gavis, *Ver. Colom. Quím.*, **27** (1998) 31.
- [16] C. Airoidi e R. F. Farias, *Química Nova*, **23** (4) (2000) 496.
- [17] H. Farrah, D. Hatton e W. F. Puckering, *Chem. Geol.*, **28** (1980) 55.
- [18] J. M. Gray e A. M. Malati, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **29** (1979) 135.
- [19] P. Loganathan e G. R. Burau, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37** (1973) 1277.
- [20] G. D. Kinniburg, L. M. Jackson e K. J. Syers, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **42** (1978) 45.
- [21] S. L. Balistrieri e J. W. Murray, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** (1982) 1253.
- [22] A. E. Forbes, M. A. Posner e P. J. Quirk, *J. Soil Sci.*, **27** (1976) 154.
- [23] T. Hara, T. Endo, K. Ikeda e N. Inaba, *The Sci. Engn. Rev. Of Doshisha Univ.*, **20** (1979) 16.
- [24] P. Behra, Ph.D. Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1987
- [25] J. Stanton e R. W. Maatmam, *J. Colloid Sci.*, **18** (1963) 132.
- [26] K. J. Farley, D. A. Dzombak, e F. M. M. Morel, *J. Colloid Interface Sci.*, **106** (1985) 226.
- [27] M. Bancroft e J. E. Gilles, *Nature*, **298** (1982) 730.
- [28] R. O. James e T. W. Healy, *J. Colloid Inter. Sci.*, **40** (1972) 42,65.
- [29] R. O. James e M. G. MacNaughton, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41** (1977) 1549.

- [30] W. J. Bowden, M. D. A Bolland, A. M e j. P. Quirk. Posner, *Nature (Physical science)*, **245** (1973) 81.
- [31] D. L. Dugger et al. J. H. Stanton, B. N. Irby, B. L. McConnell, W. Cummings e R. W. Maatman, *J. Phys. Chem.*, **68** (4) (1964) 757
- [32] P. Schindler e K. H. Kamber, *Helv. Chem. Acta*, **57** (1968) 1781.
- [33] P. Schindler e H. Gamsjager, *Colloid Polym. Sci.*, **250** (1972) 759.
- [34] O. R. James e A. G. Parks, *A.I. Ch. E. Symposium Series* **150** **71** (1975) 157
- [35] A. R. Lockwood e Y. K. Chen, *Environ. Sci. Tech.*, **7** (1973) 1028.
- [36] G. Jean, Ph. D. Thesis, University of Western Ontario (1983).
- [37] L. Gunneriusson e S. Sjöberg, *J. Colloid Inter. Sci.*, **156** (1993) 121.
- [38] J. R. Bargar, P. Persson e G. E. Brown. Jr., *J. Phys. IV.*, **7** (1997) C2-825.
- [39] C. Tiffreau, J. Lützenkirchen e P. Behra, *J. Colloid Interface Sci.*, **172** (1995) 82.
- [40] P. Bonnissel-Gissinger, M. Alnot, J. J. Ehrhardt e P. Behra, *J. Colloid Interface Sci.*, **215** (1999) 313.
- [41] C. R. Collins, D. M. Sherman, K. V. Ragnarsdóttir, *J. Colloid Interface Sci.*, **219** (1999) 345.
- [42] M. Majone, M. P. Papini, e E. Rolle, *J. Colloid Interface Sci.*, **179** (1996) 412.
- [43] W. A. Kornicker e J. W. Morse, *Geochim. Cosmochim. Acta* **55** (1991) 2159.
- [44] J. R. Mycroft, M. Bancroft , N. S. McIntyre e J. W. Lorimer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59** (1995) 3351.
- [45] A. I. Zouboulis, K. A. Kydros e K. A. Matis, *Wat. Res.*, **29** (1995) 1755.
- [46] M. J. Scaini, G. M. Bancroft e S. W. Knipe, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** (1997) 1223.
- [47] B. C. Bostick, S. Fendorf e M. Fendorf, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64** (2000) 247.
- [48] M. F. Jr. Hochella e A. F. White, *Mineralogy*, **23** (1990) 87.
- [49] L. M. Maddox, G. M. Bancroft e J. W. Lorimer, *J. Applied Electrochem.*, **26** (1996) 1185.
- [50] B. F. Giannetti, “Estudo do Comportamento Eletroquímico de Eletrodos de FeS₂ em Meio Ácido”, Tese de Doutorado, IQ – USP, São Paulo, 1994.
- [51] C.M.V.B. Almeida, “Estudo eletroquímico das interações entre sulfetos de ferro”, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1999.
- [52] M. J. Scaini, G. M. Bancroft, J. W. Lorimer e L. M. Maddox, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59** (1995) 2733.
- [53] T. A. Al, D. W. Blowes, C. J. Martín, L. J. Cabri e J. L. Jambor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** (1997) 2353.

- [54] U. Becker, M. F. Hochella Jr, e D. J. Vaughan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** (1997) 3565.
- [55] R. H. Parkman, J. M. Charnock, N. D. Bryan, F. R. Livens e D. J. Vaughan, *American Mineralogist*, **84** (1999) 407.
- [56] P. W. Schindler e W. Stumm, in "Aquatic Surface Chemistry"(W. Stumm, Ed.). Wiley-Interscience, New York, (1987).
- [57] J. B. Hiskey, P. P. Phule e M. D. Pritzker, *Metall. Trans.* **18B** (1987) 641.
- [58] J. B. Hiskey e M. D. Pritzker, *J. Applied Electrochem.*, **18** (1988) 484.
- [59] A. N. Buckley e H. J. Wouterlood, *J. Applied Electrochem.*, **19** (1989) 744.
- [60] D. W. Price, G. W. Warren e B. Drouven, *J. Applied Electrochem.*, **16** (1986) 719.
- [61] M. M. Benjamin e J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **79** (1980) 209.
- [62] L. G. Hepler e G. Olofsson, *Chemical Reviews*, **75** (1975) 585.
- [63] C. E. Vanderze e J. A. Swanson, *J. Chem. Thermodyn.*, **6** (1974) 827.
- [64] A. B. Garret e W. W. Howell, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939) 1730.
- [65] D. Dyrssen e V. Tirrell, *Acta Chem. Scand.*, **15** (1961) 1622.
- [66] I. Ahlberg, *Acta Chem. Scand.*, **16** (1962) 887.
- [67] S. Hietanen e G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, **6** (1952) 747.
- [68] G. Anderegg, G. Schwarzenbach, M. Padmoyo e O. F. Borg, *Helv. Chim. Acta*, **41** (1958) 988.
- [69] L. Ciavatta, M. Grimaldi e A. Mangone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32** (1970) 3805.
- [70] L. Newmah e D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 5901.
- [71] F. W. Dickson e G. Tunell, *Am. Mineral.*, **44** (1959) 471.
- [72] G. Kullerud, *Carnegie Inst. Washington, Yearb.*, **64** (1965) 193.
- [73] N. P. Brandon, P. A. Francis, J. Jeffrey, G. H. Kelsall e Q. Yin, *J. Eletroanal. Chem.*, **497** (2001) 18.
- [74] D. J. Vaughan e J. R. Craig, *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [75] M. Pai, D. Buttry, G. Joshi e J. Honig, *Phys. Ver. B* **24** (1981) 1087.
- [76] R. Davidson e C. Willsher, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **70** (1980) 177.
- [77] R. Davidson e C. Willsher, *J. Appl. Electrochem.*, **12** (1982) 517.
- [78] R. Galli e F. Garbassi, *Nature*, **253** (1975) 720.
- [79] I.C. Hamilton e R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **118** (1981) 327.
- [80] B. F. Giannetti e T. Rabóczkay, *J. Brazilian Chemistry. Society.*, **4** (1993) 61.
- [81] B. F. Giannetti, S. H. Mosca, C. F. Zinola e T. Rabóczkay, *Hidrometallurgy*, **60** (2001)
- [82] B. F. Giannetti e C.M.V.B. Almeida, *J. Solid State Electrochem.*, **6** (2002) 111.

- [83] S. Fletcher, J. Electroanal. Chem., **118** (1981) 419.
- [84] S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin e G. Nelson, J. Electroanal. Chem., **159** (1983) 267.
- [85] M.M. Antonijevic, R.P. Mihalojlovic e B.V. Vukanovic, J. Solid State Electrochem., **5** (2001) 29.
- [86] S. P. Kounaves e J. Buffle, J. Electrochem. Soc., **133** (1986) 2495.
- [87] J. D. Miller, Miner. Sci. Engng., **5** (1973) 242.
- [88] G. P. Power e I. M. Ritchie, Electrochimica Acta, **22** (1977) 365.
- [89] G. Puwada e T. Tran, Miner. Eng., **7** (1994) 1313.
- [90] W. Y. Wei, C. Lee e H. J. Chen, Langmuir, **10** (1994) 1980.
- [91] N. Masse e D. L. Piron, J. Electrochem. Soc., **141** (1994) 664.
- [92] L. Makhloufi, B. Saidani, C. Cachet e R. Wiat, Electrochimica Acta, **43** (1998) 3159.
- [93] Y. J. Hsu, M. J. Kim e T. Tran, Electrochimica Acta, **44** (1999) 1617.
- [94] E. Guerra e D. B. Dreisinger, Hydrometallurgy, **51** (1999) 155.
- [95] L. Makhloufi, B. Saidani e H. Hammache, Wat. Res., **34** (9) (2000) 2517.