UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO
DE ELETRODOS DE FeS_2 EM MEIO ÁCIDO**

Biagio F. Giannetti

Doutorando

Prof. Dr. Tibor Rabockai

Orientador

São Paulo

1994

**"ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS DE FeS₂
EM MEIO ÁCIDO"**

BIAGIO FERNANDO GIANNETTI

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Tibor Rabockai
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz
IQ-USP

Prof. Dr. Lúcio Angnes
IQ-USP

Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
IQ-UNESP-Araraquara

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo
IG-UNICAMP

SÃO PAULO, SP
15 DE AGOSTO DE 1994

Dedico esta tese:

*A meus pais, Elsa e Fernando,
cuja dedicação e amor são um
incentivo sempre presente.*

*A minha irmã, Ethel, pelo estímulo
sempre renovado.*

*o meu reconhecimento e
sincero agradecimento:*

*ao Prof. Dr. Tibor Rabockai pela
amizade, orientação, oportunidades
concedidas e por tudo aquilo que me
ensinou nestes anos de convívio.*

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

desejo agradecer:

ao Prof. Dr. Ivo Giolito que nos honrou com seu convívio, e que permanece em nossa memória como um exemplo de Cientista e Educador,

aos Profs. Msc. Roberto Garcia e Dr. Paulo Teng-An Sumodjo que contribuíram com a minha formação acadêmica,

ao Prof. Dr. Milton Caetano Ferreroni, Mestre de meus professores de Físico-Química e incentivador de inúmeros profissionais do ensino, inclusive nos deu a oportunidade de trabalhar ao seu lado, por estes motivos o considero, de forma carinhosa, de "meu avô de carreira",

aos colegas do laboratório Beth, Cecília, Estrella, Olivia, Pedro e Ricardo pelo convívio amigo,

à Efigênia e Nivaldo por estarem sempre dispostos a colaborar,

ao Geólogo Pedro Spaolozzo Filho pela amizade e por sua preciosa colaboração,

ao Dr Alejandro L. Castilho que contribuiu mandando amostras da Espanha, gesto de amizade que espero retribuir,

ao Prof. Enrique A. Dalchiele pela amizade, e por ter possibilitado a determinação dos parâmetros elétricos das amostras no Instituto de Física da Faculdade de Engenharia da Universidade da República do Uruguai,

aos colegas do laboratório, do Instituto de Física da Faculdade de Engenharia da Universidade da República do Uruguai, Rubens e Silvia pelo convívio amigo,

ao Prof. Dr. Bernardino R. de Figueiredo, do Instituto de Geociências da Unicamp, pelas discussões proveitosas e por ter doado a primeira amostra de pirita,

aos Profs. Drs. H. Tributsch e S. Fiechter do Instituto Hahn-Meitner por terem doado cristais de pirita sintética,

ao Físico César Augusto Filipini pela realização, com muita competência, das caracterizações dos eletrodos via microscópio eletrônico de varredura nos laboratórios da Pirrelli,

ao Prof. Dr Daniel Atencio e ao Físico Flavio M. de Souza Carvalho que obtiveram os difratogramas dos exemplares no Laboratório de Raio-x do Instituto de Geociências da USP,

ao Químico Claudemir Pappini que possibilitou a medição das densidades das amostras nos laboratórios do IPEN,

à Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira por ter permitido o uso do Espectrômetro de Emissão Atômica, do laboratório de Espectroscopia de Emissão Atômica - IQ/USP,

aos professores e funcionários da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de São Bernardo do Campo e do Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista,

aos meus alunos com os quais, confesso que, aprendi muito mais do que ensinei,

aos professores e funcionários do Instituto de Química da USP que proporcionaram ajuda, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho,

à Profa. Sandra R. Mutarelli que intercedeu para que meu pai fosse atendido no Hospital das Clínicas, após o Hospital Universitário da USP ter recusado, de forma injusta e ilegal, a sua internação,

à Universidade Paulista pelo "Prêmio Atividade Ensino-Pesquisa" que me foi concedido,

ao CNPq pela Bolsa de Estudos que me foi concedido,

à FAPESP pelos equipamentos concedidos,

e finalmente a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para o bom andamento desta tese.

SUMÁRIO

	pág.
INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2. PARTE EXPERIMENTAL	26
2.1. Aparelhagem	26
2.1.1. Sistema Eletroquímico de Medidas	26
2.1.2. Célula Eletroquímica e Acessórios	26
2.1.2.1. Componentes de Vidro	26
2.1.2.2. Eletrodos	27
2.1.2.3. Outros Acessórios	27
2.1.3. Equipamento para Caracterização da Superfície do Eletrodo de Trabalho	27
2.2. Reagentes e Soluções	28
2.2.1. Água	28
2.2.2. Reagentes	28
2.2.3 Soluções de Trabalho	29
2.3. Origem das Amostras	29
2.4. Rotina	30
2.4.1. Construção dos Eletrodos de Trabalho	30
2.4.2. Lixamento da Superfícies dos Eletrodos de Trabalho	32
2.4.3. Procedimento Eletroquímico	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1. Caracterização Física e Química das Amostras	33
3.2. O Comportamento Interfacial do FeS ₂	38
3.2.1 As Principais Reações Eletroquímicas	38
3.2.2. A Influência do Potencial de Corte Anódico na Formação de S, SO ₄ ²⁻ e Fe(OH) ₃	52
3.2.3. A Influência da Luz no Comportamento Interfacial do FeS ₂	55
3.2.4. A Influência das Propriedades Semicondutoras no Comportamento Interfacial do FeS ₂	62
3.3. O Crescimento do Filme Anódico	68
3.3.1. As Características do Filme	68
3.3.2. A Cinética de Crescimento do Filme	72
3.3.3. Mecanismo para a Oxidação	76

	pág.
3.4. Estudo Comparativo do Comportamento Interfacial	
dos Eletrodos	81
3.4.1. A Formação de Polissulfeto	81
3.4.2. A Formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$	83
3.4.3. A Formação de S e SO_4^{2-}	89
3.4.4. A Interação da Superfície dos Eletrodos	
com o Íon Prata	92
3.4.5. As Propriedades Semicondutoras e sua Influência no	
Comportamento Interfacial dos Eletrodos	100
4. IMPLICAÇÕES DESTE TRABALHO	106
5. CONCLUSÕES	107
6. SUGESTÃO PARA TRABALHO POSTERIOR	110
RESUMO	111
ABSTRACT	113
SIMBOLOGIA	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
CURRICULUM VITAE.....	125

INTRODUÇÃO

O dissulfeto de ferro (FeS_2) possui duas estruturas cristalinas, cúbica para a pirita e ortorrômbica para a marcassita. A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura são referentes à pirita. Entre estes podem ser citados os que estudam o emprego do FeS_2 como material alternativo para as mais variadas finalidades, por exemplo, como componente em coletores de energia solar [1,2], ânodo despolarizador para a produção de hidrogênio [3] e para cátodo em baterias de alta densidade de energia [4]. Entretanto, os estudos aplicados à indústria da mineração são os mais comuns [5-8]. A oxidação do FeS_2 nesta indústria é um processo sempre presente, em condições naturais, ou durante o processo de oxidação intencional no tratamento hidrometalúrgico dos minérios de cobre ou concentrados.

Quando oxidado o FeS_2 produz íon ferríco e ácido sulfúrico. A solução resultante é ácida, oxidante e lixivia os metais pesados dos minerais sulfetados. Ela é tóxica para muitas espécies de peixes por conter metais pesados, em particular cobre. Por este motivo, a drenagem das minas pode constituir um grave problema ambiental [9,10].

De uma forma geral, sabe-se que durante a oxidação da pirita, o Fe^{2+} presente no retículo cristalino passa a Fe^{3+} e o dissulfeto passa a vários números de oxidação, sendo os mais estáveis o 0 e o 6+. Entretanto, o mecanismo detalhado da oxidação da pirita não foi perfeitamente estabelecido. Na revisão realizada constatou-se que algumas questões tem sido focalizadas com maior atenção:

- (i) a oxidação do FeS_2 é preferencial no sítio do Fe^{2+} ou no S_2^{2-} ?
- (ii) como o S_2^{2-} presente no FeS_2 se converte em S e SO_4^{2-} ? e
- (iii) quais são os fatores que controlam a degradação do FeS_2 ?

Pelas razões expostas, decidiu-se estudar a estabilidade de eletrodos de FeS_2 em meio ácido desaerado, empregando técnicas eletroquímicas. Procurou-se esclarecer, principalmente, as questões (ii) e (iii). Em relação à questão (ii) relata-se o comportamento eletroquímico de eletrodos de FeS_2 qualitativamente, e apresenta-se uma explicação da oxidação da pirita sob o aspecto cinético modelístico. Entre os fatores que controlam o comportamento interfacial do FeS_2 - questão (iii) - estudaram-se o efeito de variáveis experimentais extrínsecas (como o potencial, pH, luz e a presença de Ag^+ na solução) e intrínsecas (especialmente as propriedades elétricas e a composição química) das amostras empregadas.

Há excelentes revisões sobre o comportamento eletroquímico do FeS_2 [9,11,12]. Entre estas destaca-se, por sua abrangência, a de Lowson [9]; publicada em 1982, que cita 465 referências relatando estudos e/ou dados sobre as propriedades físicas da pirita e da marcassita, propriedades termodinâmicas dos sulfetos de ferro, oxidação química e a dissolução eletroquímica da pirita.

Até o presente momento, continua mantendo-se a mesma tendência já relatada no artigo de revisão de Lowson [9]: entre a pirita e a marcassita, de idêntica composição FeS_2 , a pirita é de longe muito mais estudada. Mas, não é somente em relação a seu dimorfo que se destaca, pois, dentre todos os minerais sulfetados o mais estudado, provavelmente, é a pirita. A alta ocorrência na crosta terrestre e as propriedades eletroquímicas da pirita são as causas motivadoras, em grande parte, dos trabalhos encontrados na literatura.

As mais variadas técnicas experimentais foram utilizadas na investigação do comportamento físico-químico do FeS_2 . Entre as medidas eletroquímicas, que foram empregadas no estudo do comportamento anódico da pirita, podem ser citadas o registro da curva potenciodinâmica I/E [5,7,12-20], do espectro de impedância [5,21], determinação de parâmetros eletrocinéticos [22], do potencial a circuito aberto [23,24] e da curva de polarização [5,11,14,25,26]. Com o intuito de determinar a estequiometria das reações de dissolução realizaram-se análises dos produtos em solução [27-29] e o acompanhamento do oxigênio-18 como radiotraçador [8,30]. A detecção dos produtos interfaciais e a caracterização da morfologia da superfície foram feitas empregando-se várias técnicas espectroscópicas e de microscopia; como a espectroscopia de foto-elétrons [20,31-34], espectroscopia Raman [20,35,36], espectroscopia de emissão de raio-X [13,15], microscopia eletrônica de varredura [13,15] e microscopia de tunelamento de elétrons [37,38].

Apesar de todas as técnicas experimentais empregadas e do número considerável de trabalhos publicados, o mecanismo detalhado da oxidação da pirita não foi esclarecido. De uma forma geral, é aceito que na oxidação do FeS_2 se produz íon ferroso, íon ferrico, óxidos de ferro, enxofre e ácido sulfúrico [7,8,14,19,25].

Em relação à oxidação eletroquímica do FeS_2 algumas questões tem recebido uma atenção especial. São as seguintes:

- (i) a oxidação do FeS_2 é preferencial no sítio do Fe^{2+} ou no S_2^{2-} ?
- (ii) como o S_2^{2-} presente no FeS_2 se converte em S e SO_4^{2-} ? e
- (iii) quais são os fatores que controlam a degradação do FeS_2 ?

A seguir apresentam-se as diferentes abordagens feitas em relação a essas questões.

(i) A oxidação do FeS_2 é preferencial no sítio do Fe^{2+} ou no S_2^{2-} ?

As possíveis respostas que podem ser imaginadas para a questão são: dissolução simultânea de ambos, a dissolução preferencial de um deles e a mudança da dissolução preferencial, sendo ora o Fe^{2+} , ora o S_2^{2-} . Na literatura são encontradas todos esses tipos de propostas.

• Remoção simultânea do Fe^{2+} e do S_2^{2-}

Sato [23] estudou a oxidação de vários minerais que continham enxofre na sua composição (Cu_2S , CuS , PbS , Ag_2S , FeS_2 -pirita, FeS_2 -marcassita, Fe_xS , FeS e ZnS).

Os ensaios realizados consistiam em medir o potencial de repouso do sistema eletrodos de trabalho/eletrólito. Para determinar as possíveis reações envolvidas na oxidação das amostras foram empregados diferentes soluções; o eletrólito era saturado com gases - ar ou hidrogênio ou nitrogênio - e adicionavam-se íons de forma conveniente.

Dos resultados obtidos foi concluído que o metal dos sulfetos era dissolvido primeiro e, somente, depois o enxofre era oxidado. No caso dos dissulfetos de ferro, pirita e marcassita, o ferro e o enxofre seriam liberados simultaneamente da rede cristalina.

A proposta de Sato [23], de que o fenômeno da oxidação do FeS_2 poderia ser descrito por um mecanismo de dissolução simultânea, é única na literatura. A maioria dos trabalhos encontrados descrevem o processo de oxidação do FeS_2 iniciando-se nos átomos de ferro e ora nos sítios de enxofre.

- Inicialmente ocorre a remoção do S_2^{2-}

Para Goldhaber [28] ocorreria inicialmente a dissolução do S_2^{2-} presente no retículo cristalino da pirita. Esta interpretação foi baseada em análises químicas e em ensaios que consistiam em restaurar o pH inicial da solução, com NaOH, no decorrer do tempo. A adição de NaOH permite determinar a velocidade da reação de dissolução da pirita, visto que um dos produtos da reação de oxidação do FeS_2 é o ácido sulfúrico.

Segundo o autor, os resultados experimentais obtidos seriam explicados por um mecanismo de dissolução que se iniciaria nos sítios aniônicos do mineral. Propõe-se que a carga na superfície do FeS_2 é determinada por reações de protonação e de desprotonação nos átomos de enxofre do mineral. Como a espécie HS^- é mais reativa que o H_2S , por analogia, Goldhaber considera que a espécie FeS_2H^- seria mais susceptível à oxidação do que o FeS_2H_2 . Por este motivo, o enxofre da rede cristalina seria primeiramente liberado quando a superfície estivesse parcialmente protonizada.

Numa outra etapa os íons de hidróxido aproximar-se-iam da superfície para reagir com os sítios de ferro formando camadas de hidróxido de ferro (II). E finalmente o hidróxido de ferro (II) na superfície passaria para hidróxido de ferro (III), por um mecanismo semelhante da oxidação do íon ferro em solução proposto por Tamura e colaboradores [39].

Luther [40] em seu trabalho teórico sobre a reatividade da pirita apresenta pontos de concordância com o mecanismo esquematizado por Goldhaber [28]. Os dois artigos tem como ponto em comum que o enxofre presente no mineral reagiria primeiro que o ferro. Porém, os detalhes de como se desenvolveria o processo de oxidação da pirita é diferente na explanação dos dois autores.

Cabe ressaltar, que a adsorção e dessorção do H^+ no FeS_2 , proposta por Goldhaber, é consistente com a abordagem teórica feita por Luther [40], já que para Luther um dos átomos de enxofre no FeS_2 apresentaria comportamento de uma base de Lewis, fato que possibilitaria a protonação inicial.

Para Luther, baseado na teoria do orbital molecular, a primeira etapa importante no processo de dissolução da pirita seria a adsorção de um composto oxidante. Isto ocorreria quando a espécie oxidante tivesse um orbital vago ou um sítio para ligar-se à superfície do FeS_2 via enxofre. Nesse instante, o S_2^{2-} formaria uma ponte, análoga aos compostos H_2S_2 ou S_2Cl_2 , entre o ferro do FeS_2 e a espécie oxidante: Fe-S-S-espécie oxidante. A transferência do elétron ocorreria do orbital molecular mais alto ocupado do S_2^{2-} para o orbital molecular mais baixo desocupado da espécie oxidante. Após a transferência de carga formar-se-iam vários íons em solução. Os íons dissolvidos seriam originados a partir da espécie oxidante que foi reduzida e dos átomos de enxofre e de ferro da pirita.

O modelo proposto por Luther [40] descreve as possíveis etapas da oxidação do FeS_2 ; adsorção, transferência de elétron e dissolução. Porém, o mecanismo não esclarece se ocorre preferencialmente a dissolução do ferro ou do enxofre.

- **O metal é removido mais intensamente que o enxofre**

Buckley e colaboradores realizaram um amplo estudo da oxidação de vários sulfetos; PbS [41], CuFeS_2 [42], Cu_5FeS_8 [43], $\text{Fe}_{0,89}\text{S}$ [44,45], CoAsS [46] e a pirita, FeS_2 [32,46]. Empregaram medidas eletroquímicas e espectroscópicas e constataram que, em todas as amostras estudadas, no processo de oxidação há a remoção preferencial e progressiva do metal. A dissolução mais intensa do metal ocorreria sem alterar de forma significativa a rede cristalina do mineral. De forma semelhante, um número considerável de autores afirmam que a remoção do ferro é mais intensa que a do enxofre na dissolução da pirita formando-se, assim, uma superfície deficiente em ferro e rica em enxofre [15,18,22,31,32,46,47].

A oxidação eletroquímica da pirita foi estudada por Mishra e Osseo-Asare [18] empregando a voltametria cíclica, microanálise por raio-X e espectroscopia de fluorescência de raio-X.

Os voltamogramas obtidos por Mishra e Osseo-Asare foram interpretados como indícios de que a primeira etapa da oxidação da pirita seria a reação entre o dissulfeto de ferro e a água. A possibilidade da reação é atribuída à forte interação do orbital 3d do ferro com os íons OH^- em fase aquosa. Esse comportamento é frequentemente observado nos metais nobres por causa dos elétrons d presentes no topo da banda de valência.

Após a captura pelo estado d do Fe do mineral os grupos OH se rearranhariam sobre a superfície. Para cada sítio ocupado pelo grupo OH há na estrutura cristalina da pirita seis sítios aniônicos S_2^{2-} vizinhos. Esses sítios vizinhos receberiam os grupos OH, que migram, após a transferência do elétron entre o OH^- e os sítios catiônicos. No caso da reação nucleófila, o processo de transferência de carga é mais favorável entre o OH^- com o Fe^{2+} do que com a reação do OH^- com o S_2^{2-} , isto é, deverá ser muito mais dificultosa a redução do OH^- pelo S_2^{2-} do que sobre os sítios do ferro.

Finalmente, completada a hidroxilação da superfície, oxidar-se-ia o S_2^{2-} e se dissolveria o Fe^{2+} . Empregando medidas espectroscópicas foi determinado que, nas condições experimentais utilizadas, a dissolução do Fe^{2+} presente na rede cristalina é mais intensa que do enxofre.

É necessário ressaltar, que o fato da dissolução da pirita ser mais intensa nos sítios do ferro, não é explicada pelo mecanismo proposto por Mishra e Osseo-Asare. Em outras palavras, os autores constataram experimentalmente que dissolve-se mais ferro que enxofre, mas esse resultado não é previsto no modelo de oxidação descrito.

- **No decorrer da oxidação muda a preferência na remoção**

Pang e colaboradores [21] empregando medidas de impedância faradaica observaram diferentes estágios durante a oxidação galvanostática da pirita.

Para estes autores, inicialmente as mudanças na interface pirita/eletrólito seriam controladas por processos de transferência de carga. A resistência à transferência de carga aumentaria com o decorrer da oxidação devido à presença de um filme de óxido de ferro. O processo anódico não fica por muito tempo sob o controle da transferência de carga. Aos poucos os processos de transferência de carga e de difusão contribuem para que ocorra a dissolução da pirita. Nesta etapa, devem acontecer principalmente a difusão de espécies reagentes através de filmes ricos em enxofre e ferro.

Com o andamento das reações a superfície fica rica em enxofre por causa da dissolução do ferro. E por último reagiria de forma mais intensa o enxofre, formando-se uma superfície rica em ferro. Nesta etapa final a difusão através do filme rico em ferro seria a etapa determinante da velocidade do processo.

As observações de Pang e colaboradores [21] foram discutidas objetivando-se o estudo da natureza do filme formado anodicamente, não discutindo a cinética das reações envolvidas.

• Comentário

A Tabela 2.1 mostra um resumo das propostas citadas que tratam da questão da dissolução preferencial do FeS_2 . Todos os artigos que abordaram esta problemática, fizeram-no de forma indireta, isto é, os trabalhos discutem a questão dentro de um contexto mais abrangente: estudar a estabilidade do dissulfeto de ferro.

Tabela 2.1. *Resumo das principais propostas encontradas na literatura: a oxidação do FeS_2 ocorre preferencialmente nos átomos de ferro ou de enxofre?*

Proposta:	Proposta baseada em:	Alguns detalhes experimentais:
"Remoção simultânea do S e do Fe"	Medidas de potencial de repouso, Ref. [23].	Pirita/eletrólito. Marcassita/eletrólito. Eletrólito aerado e desaerado. Ampla Intervalo de pH.
"Inicialmente há a remoção do S"	Análises químicas, Ref. [28].	Pirita/eletrólito. Eletrólito aerado. $6 < \text{pH} < 9$.
"Inicialmente o Fe sai da rede cristalina do FeS_2 sem distorcer-la"	Medidas espectroscópicas, Ref. [32].	Pirita/eletrólito. Pirita/ar. Eletrólito aerado. pH ácido e alcalino.
"O Fe é removido mais intensamente que o S"	Medidas eletroquímicas e espectroscópicas, Ref. [18].	Pirita/eletrólito. pH ácido. Oxidação eletroquímica.
"No decorrer da oxidação muda a remoção preferencial de Fe para S"	Medidas eletroquímicas, Ref. [21].	Pirita/eletrólito. pH alcalino. Oxidação eletroquímica.

Na tabela verifica-se que há antagonismos entre as várias proposições apresentadas na literatura. Isto deixa claro, que apesar da relevância da questão, não se tem encontrado uma resposta que dê uma imagem completa dos processos envolvidos. Porém, os resultados obtidos por Pang e colaboradores [21] conciliam as observações realizadas por outros autores (veja a Tabela 2.1). Possivelmente, os resultados relatados até o trabalho de Pang e colaboradores [21] descreviam a oxidação da pirita de forma parcial, devido a terem-se baseado em experiências em condições que estavam ou no início ou no fim do processo de oxidação.

Pang e colaboradores [21] não discutiram a cinética das reações envolvidas sob o ponto de vista mecanístico; entretanto, a descrição é profundamente esclarecedora das características que deverá ter um modelo que tenha como proposta descrever a oxidação da pirita. Um modelo, que pretenda ser abrangente, deverá ser capaz de prever que no decorrer das reações de oxidação muda a intensidade da remoção do Fe^{2+} e do S_2^{2-} presente na pirita.

(ii) Como o S_2^{2-} presente no FeS_2 se converte em S e SO_4^{2-} ?

Para efeito de maior clareza, as propostas encontradas para responder a questão, são apresentadas em ordem cronológica.

• Década de 60 - Os primeiros trabalhos

Os trabalhos de Sato [23] e Woodcock [48], publicados no início da década de sessenta, apresentam propostas semelhantes na descrição da oxidação do S_2^{2-} presente no FeS_2 . Estas propostas tem em comum considerarem a formação de intermediários que se decompõem, quase instantaneamente, gerando espécies com número de oxidação maior que o enxofre elementar.

Woodcock [48] sugere que inicialmente se formaria em solução o íon positivo S_2^+ , e este cátion se transformaria rapidamente em sulfato em meio ácido ou alcalino.

Para Sato [23] o enxofre não é produzido durante a oxidação da pirita e da marcassita. Os produtos da dissolução do FeS_2 seriam moléculas diatômicas de enxofre, S_2 , formadas simultaneamente com os íons ferro. O autor, por ter o dissulfeto de ferro a estrutura $-\text{Fe}-\text{S}_2-\text{Fe}-$, considera plausível que a quebra das ligações entre os átomos de enxofre e de ferro possa liberar as moléculas gasosas S_2 . Em meio ácido Sato propõe a reação anódica

e em meio alcalino

como o produto S_2 é extremadamente instável, na temperatura ambiente, ocorreria a oxidação produzindo espécies de enxofre com altos números de oxidação.

Outro estudo eletroquímico pioneiro da pirita em meio ácido é da autoria de Peters e Majima [25]. Foram interpretadas medidas coulométricas e análises químicas do total de ferro, Fe^{2+} e do SO_4^{2-} produzidos durante ensaios potencioestáticos. Os resultados destas experiências se mostram consistentes com a reação

Peters e Majima chamam a atenção para o fato do enxofre elementar ser sido detectado em outros trabalhos durante a oxidação de muitos sulfetos e, inclusive, na dissolução hidrometalúrgica da pirita. Desta forma, como a reação anódica apresentada não prevê a formação do enxofre elementar, os autores propõem que, a geração deste produto não ocorreria por um processo eletroquímico.

• Década de 70 - A efervescência nas propostas

A conclusão dada por Peters e Majima [25] é oposta àquela a que chegaram Nagai e Kiuchi [49] oxidando amostras de pirita a temperaturas elevadas, acima de 175°C . Os autores afirmam que o Fe^{2+} e S se formam via reação eletroquímica

e, subsequentemente, o enxofre oxidar-se-ia a sulfato em uma etapa eletroquímica. Foi relatado, por Nagai e Kiuchi, que a velocidade de reação de formação do enxofre e do sulfato dependem da temperatura e da densidade de corrente.

A conclusão de Peters e Majima [25], de que o enxofre elementar se produziria por uma reação química, foi posteriormente modificada por Peters, trabalhando em conjunto com Bailey [8].

Bailey e Peters [8] propõem que o mecanismo de dissolução da pirita seria representado pela reação anódica

Portanto, ambos os produtos, enxofre e sulfato, seriam formados eletroquimicamente sendo o enxofre o intermediário na geração do sulfato.

A reação (1.5) pode ser subdividida de acordo com o produto final formado; em uma reação eletroquímica gerando sulfato

e outra produzindo o enxofre elementar. A reação de formação do enxofre teria a mesma equação proposta por Nagai e Kiuchi, reação (1.4). O íon ferroso produzido nas duas reações passaria para íon ferríco em solução numa reação lenta. Bailey e Peters determinaram que com o aumento do potencial a quantidade de sulfato produzido torna-se maior que a do enxofre.

O fato de Peters e Majima [25] terem proposto em seu trabalho que a oxidação da pirita seria representada pela reação (1.3), possivelmente, deve-se s condições experimentais empregadas. Nesse estudo submeteu-se o eletrodo de trabalho a anodizações, em meio ácido, aplicando o potencial de 1,05 V (EPH) por 139 horas. Nessas condições experimentais, favoravelmente oxidantes, entretanto, formar-se principalmente sulfato e ferro(III).

Além disto, o trabalho de Peters e Majima [25] apresenta um erro experimental. As medidas coulométricas empregadas foram realizadas numa célula que não separava o católito do anólito, sendo, desta forma, as medidas afetadas pela redução e reoxidação do ferro dissolvido. Baseados nessas medidas, não completamente confiáveis, é que calcularam a relação entre carga obtida e produtos, com os quais determinaram a estequiometria da reação (1.3).

Biegler e Swift [14] compararam seus dados eletroquímicos sobre a dissolução da pirita, obtidos a 25 °C, com os resultados de outros autores a 110 °C. Verificaram que a porcentagem de sulfato formado na oxidação do FeS₂ é independente da temperatura e que com o aumento do potencial aumenta a quantidade de SO₄²⁻.

Com os resultados obtidos, os autores sugerem que as etapas das reações de formação do sulfato e do enxofre possuem energias de ativação muito semelhantes ou que tem a mesma etapa determinante da velocidade. A segunda hipótese é coerente com a idéia de que o enxofre é o intermediário na formação do SO₄²⁻. Entretanto, Biegler e Swift alertam que esta suposição não é consistente com várias evidências químicas e eletroquímicas encontradas na literatura.

Na dissolução de sulfetos, em soluções ácidas contendo íon férrico, o enxofre gerado torna-se o produto final devido à sua alta estabilidade [50]. Quando H₂S em ácido sulfúrico é eletroquimicamente oxidado sobre um eletrodo de platina inicia-se a formação do enxofre aproximadamente a 1,2 V (EPH) [51,52] e permanece como produto final até potenciais superiores a 1,7 V (EPH) [51]; isto é, o enxofre é eletroquimicamente estável nos potenciais onde é gerado o sulfato a partir da oxidação da pirita. Dessas evidências experimentais, Biegler e Swift concluem que o enxofre elementar não é um intermediário no processo de formação do sulfato. Portanto, a reação de formação do enxofre e do sulfato deverão ser independentes. De acordo com estes autores, a etapa inicial na formação dos íons sulfato consistiria na eletroadsorção do OH⁻ sobre a superfície da pirita

e numa segunda etapa ocorreria, novamente, a desprotonação

A hipótese que os sítios do S_2^{2-} , após a adsorção e desprotonização da água, se oxidariam de forma rápida para SO_4^{2-} possui seus atrativos, já que está de acordo com as evidências experimentais anteriormente relatadas por Bailey e Peters [8], que demonstraram (empregando radiotraçadores de oxigênio-18) que o oxigênio do sulfato provem da água. Entretanto, foi reconhecido por Biegler e Swift que o mecanismo proposto falha na descrição da formação do enxofre, via reação (1.4), e na explicação da dependência das contribuições relativas das reações de formação do enxofre e do sulfato em relação ao potencial aplicado.

O comportamento eletroquímico da pirita foi estudado por Meyer [11] em função da mudança do pH, da composição da solução e da temperatura. Os resultados obtidos, após polarizações anódicas e catódicas empregando técnicas estacionárias e não estacionárias, foram discutidos em termos de um modelo de duas camadas.

O modelo proposto por Meyer supõe que uma das camadas estaria associada à reação do Fe^{2+} gerando o Fe^{3+} e na outra camada à oxidação do S_2^{2-} produzindo S e SO_4^{2-} . A formação do SO_4^{2-} envolveria uma série de espécies como o $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ entre outros sulfo-compostos. A instabilidade destas espécies contendo enxofre em meio ácido é bem conhecida na literatura. Sabendo disto Meyer acha razoável propor que a decomposição dos sulfo-compostos resulta em enxofre.

Os resultados obtidos por outros autores corroboram as hipóteses feitas por Meyer. A suposição de que se geraria uma série de espécies sulfuradas está de acordo com os resultados obtidos por Goldhaber [28], que em seus experimentos detectaram sulfo-compostos incluindo o tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, e politionatos. Hamilton e Woods [7] mostraram que em soluções alcalinas a reação dando sulfato predomina em relação àquela que gera o enxofre elementar, ficando em pH 9,2 e 13 o processo de oxidação da pirita restrito à formação de uma monocamada de enxofre. Esta dependência da quantidade de enxofre formado em função do pH é, de certa forma, prevista pelo trabalho de Meyer.

Meyer supõe que na etapa inicial da reação de oxidação do S_2^{2-} formar-se-ia o $S_2(OH)_2$ ou um intermediário semelhante sobre a superfície da pirita

Portanto, o $S_2(OH)_2$ ou um composto semelhante seria o intermediário comum na geração do enxofre e do sulfato dependendo das condições experimentais. Mas, o próprio Meyer considera que o processo de degradação da pirita deva ser mais complexo que aquele descrito em seu trabalho. Especula o autor, que após a oxidação das espécies como o $S_2(OH)_2$, haveria a possibilidade da interação do Fe^{3+} com alguns dos intermediários gerados.

- **Década de 80 - Um único intermediário**

A dissolução da pirita foi estudada por Mishra e Osseo-Asare [18] empregando técnicas eletroquímicas e espectroscópicas. A partir dos resultados obtidos propuseram um mecanismo para a dissolução anódica do FeS_2 . Esse mecanismo é consistente com os dados, anteriormente apresentados por outros autores [8,14,28].

A conclusão de Biegler e Swift [14] de que o enxofre não seria o intermediário na formação do íon sulfato, devido a sua grande estabilidade, é compartilhada por Mishra e Osseo-Asare.

Os autores propuseram que a produção do enxofre não ocorreria pela reação (1.4), mas sim pela decomposição do tiosulfato. Como processos iniciais foram sugeridas a eletroadsorção do OH^-

e a acomodação do grupo OH na superfície da pirita

A captura do íon OH^- , reação (1.10), e a transferência do grupo OH para os sítios S_2^{2-} , reação (1.11), foram discutidos com maiores detalhes na questão (i), quando foi citado o trabalho de Mishra e Osseo-Asare [18]. Cabe ressaltar, que na referência [18] todas as reações de troca de carga apresentadas são descritas envolvendo buracos, h^+ , no lugar de elétrons, e^- , isto é, em vez da liberação do elétron nas equações que representam a oxidação, escreve-se a captura do buraco. Para os propósitos desta revisão podem considerar-se as duas descrições como equivalentes. Por uma questão de uniformidade na apresentação das equações, neste capítulo, optou-se pela representação envolvendo elétrons.

Após a completa hidroxilação da superfície, reações (1.10) e (1.11), ocorre a oxidação do S_2^{2-} , segundo as reações globais

De acordo com os autores, o tiossulfato formado na reação (1.13) pode oxidar a sulfato envolvendo uma série de oxiânions sulfurados ou pode decompor produzindo enxofre elementar e bissulfito. As reações de formação do S e do SO_4^{2-} podem ser resumidas em quatro etapas:

- (a) inicialmente formar-se-ia o íon tiossulfato, reação (1.13), simplificada por

- (b) o tiossulfato formado pode oxidar-se anodicamente ou na presença de agentes oxidantes (Fe^{3+} , O_2 , H_2O_2 , entre outros) gerando o íon sulfato

- (c) também, pode ocorrer a decomposição do tiossulfato, formando quimicamente o enxofre elementar e o íon bissulfeto

- (d) e dependendo do potencial e do pH o íon bissulfeto pode ser transformado no íon sulfato

As etapas apresentadas explicam a influência que tem o potencial aplicado na formação do SO_4^{2-} e do S durante a dissolução da pirita. A velocidade de oxidação do intermediário tiosulfato gerando sulfato varia com o potencial, etapa b, e a formação do enxofre elementar, etapa c, não é dependente do potencial (pois consiste numa reação química). Devido a estes fatos resulta num aumento da relação $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$ com o aumento do potencial.

A decomposição do tiosulfato em enxofre (etapa c), estudada do ponto de vista cinético por Johnston e Mcamish [53], é extremamente sensível à mudança da temperatura e do pH. Portanto, o esquema proposto por Mishra e Osseo-Asare [18] é consistente com a observação realizada por Bailey e Peter [8] de que é maximizada a obtenção do S, como produto na dissolução do FeS_2 , quando as condições experimentais são de baixo pH, altas temperaturas e baixos potenciais.

- **Início da década de 90 - Um novo intermediário**

A oxidação eletroquímica de superfícies de pirita foi estudada por Mycroft e colaboradores [20]. Foram verificadas a presença do enxofre e detectaram-se espécies de polissulfetos gerados anodicamente. Nestas determinações empregou-se a espectroscopia de fotoelétrons e, pela primeira vez na literatura, se detectaram polissulfetos como produtos da oxidação do FeS_2 com a espectroscopia Raman. Mais recentemente, outros autores tem confirmado, por espectroscopia Raman, a presença de polissulfetos em meio neutro [35] e alcalino [36].

Mycroft e colaboradores [20] sugerem que a oxidação da pirita ocorre por dois mecanismos. Um possível caminho de formação do S e do SO_4^{2-} seria dado, de forma simplificada, pelas seguintes etapas:

(a) a oxidação da pirita geraria o íon tiosulfato

(b) o tiosulfato formado é subsequentemente oxidado para sulfato. Podendo a oxidação ser anódica ou homogênea pela presença de agentes oxidantes como o Fe^{3+} , O_2 ou H_2O_2

(c) e, também, pode ocorrer a decomposição do tiossulfato

Este caminho é muito semelhante ao proposto por Mishra e Osseo-Asare [18], com a diferença de que não considera a possibilidade da formação do sulfato pela oxidação do íon bissulfeto (etapa c). Em eletrólitos ácidos e em potenciais muito positivos, onde a concentração de Fe^{3+} é alta, deverão predominar as etapas a, b e c.

Os autores propõem outro possível caminho, na formação do enxofre e do sulfato, onde participariam do processo espécies de polissulfetos. Este, segundo, mecanismo de oxidação em eletrólitos seria favorecido em altos valores de pH, e potenciais onde a concentração de Fe^{3+} é baixa e a estabilidade dos polissulfetos é maior. As etapas propostas, para o outro caminho de oxidação, é dado pela:

(d) oxidação da pirita gerando polissulfetos e espécies de ferro, Fe^{2+} ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$,

(e) subsequentemente, os polissulfetos transformar-se-iam em sulfato

(f) e enxofre

(g) e além disto, é considerada a possibilidade do enxofre gerar o íon sulfato

Mycroft e colaboradores [20] ressaltam que o mecanismo proposto está em concordância com as sugestões feitas por Hamilton e Woods [7], Bailey e Peters [8], e Nagai e Kuishi [49,54]: a oxidação de espécies oxissulfuradas é possível de ocorrer (etapa b e c) e, a potenciais maiores do que 800 mV (EPH), o enxofre elementar produzido pode ser oxidado para sulfato (etapa g).

A suposição feita por Mycroft e colaboradores [20], de que o sulfato pode ser obtido pela oxidação do enxofre elementar durante a dissolução da pirita, etapa g, não é compartilhada por todos os autores. Para situar melhor esta problemática, é interessante fazer uma rápida resenha sobre o assunto. Biegler e Swift [14] foram os primeiros a discordar das conclusões de Bailey e Peters [8] e de Nagai e Kuishi [49,54]. Biegler e Swift afirmam que o enxofre elementar não é um intermediário na formação do sulfato e, sugerem, que as reações que produzem o enxofre e o sulfato são independentes. Ressurgiu a idéia de que o íon sulfato pode ser gerado a partir do enxofre com o trabalho de Hamilton e Woods [7]. Mais recentemente, final da década de 80 e início da década de 90, estas discordâncias se reacendem com os trabalhos de Mishra e Osseo-Asare [18] e Mycroft e colaboradores [20]. Mishra e Osseo-Asare [18] não consideram o enxofre como um provável intermediário devido a sua grande estabilidade. Já para Mycroft e colaboradores [20] isto é possível, tanto é que apresentam como uma das rotas possíveis de geração do sulfato a etapa g.

• Comentários

Pelo que foi apresentado, tudo leva a acreditar que a oxidação da pirita é um processo mais complexo daquele descrito até o presente. A geração do sulfato deve ocorrer por vários caminhos. O mecanismo proposto por Mycroft e colaboradores [20] contribui neste sentido, ao descrever, basicamente, que a formação do sulfato pode ocorrer via oxidação de sulfocompostos, polissulfetos e/ou do enxofre.

Apresentam-se na Tabela 2.2, para cada uma das referências citadas, os intermediários e a natureza da transformação propostos para formar como produto o S ou o SO_4^{2-} . Informações complementares à Tabela 2.2 encontram-se na Tabela 2.3. Na Tabela 2.3. são dados alguns detalhes das publicações mais recentes que discutem mecanismos de oxidação do FeS_2 .

Tabela 2.2. Alguns aspectos das principais propostas encontradas na literatura que abordaram a questão: como o S_2^{2-} presente no FeS_2 é convertido em S e SO_4^{2-} ? Os últimos quatro mecanismos encontrados na literatura foram indicados na última coluna por (a), (b), (c) e (d); e encontram-se informações complementares a respeito destes mecanismos, assinalados com os mesmos itens, na Tabela 2.3.

Ref.:	Intermediário proposto:	Produto formado:	Natureza do processo:	Para maiores detalhes vide a Tabela 2.3:
[23]	S_2	S^Z onde $Z > 0$	química	-----
[48]	S_2^{2+}	SO_4^{2-}	química	-----
[25]	? ?	S SO_4^{2-}	química eletroquímica	-----
[49]	? S	S SO_4^{2-}	eletroquímica eletroquímica	-----
[8]	? S	S SO_4^{2-}	eletroquímica eletroquímica	-----
[14]	? ?	S SO_4^{2-}	eletroquímica eletroquímica	(a)
[11]	$S_2(OH)_2$ $S_2(OH)_2$	S SO_4^{2-}	química não esclarece	(b)
[18]	$S_2O_3^{2-}$ $S_2O_3^{2-}$	S SO_4^{2-}	química eletroquímica	(c)
[20]	$S_2O_3^{2-}$ $S_2O_3^{2-}$ pólissulfetos pólissulfetos	S SO_4^{2-} S SO_4^{2-}	química eletroquímica não esclarece não esclarece	(d)

Tabela 2.3. *Alguns detalhes das propostas, mais recentes, que sugerem mecanismos de formação do S e do SO_4^{2-} .*

(a) Proposta de Biegler e Swift (Ref.: [14])

Os autores afirmam que o enxofre não pode ser o intermediário na formação do sulfato. O modelo sugerido descreve que a etapa determinante na formação do SO_4^{2-} é a adsorção do OH^- sobre o grupo S_2^{2-} da pirita.

(b) Proposta de Meyer (Ref.: [11])

O modelo apresentado é baseado na hipótese de duas camadas de oxidação. Numa das camadas é gerado o $\text{S}_2(\text{OH})_2$ que após oxidação forma o S e o SO_4^{2-} . A oxidação do $\text{S}_2(\text{OH})_2$ produz sulfocompostos ($\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, etc.). Os sulfocompostos decompõem, devido a sua instabilidade em meio ácido, formando o enxofre.

(c) Proposta de Mishra e Osseo-Asare (Ref.: [18])

O $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é formado pela oxidação do $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{S}_2(\text{OH})_2$. Que por sua vez, o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, gera o S e SO_4^{2-} .

(d) Proposta de Mycroft e colaboradores (Ref.: [20])

Dependendo das condições experimentais o S e o SO_4^{2-} são formados pela oxidação do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e/ou de polissulfetos. Considera possível que o enxofre venha se transformar em sulfato por via eletroquímica.

Observando-se a Tabela 2.2 e 2.3 constata-se que há algumas semelhanças entre os últimos mecanismos encontrados na literatura. Os últimos três artigos [11,18,20] sugerem que o enxofre formar-se-ia pela decomposição química, em meio ácido, do tiossulfato ou de outro sulfocomposto. Além disso, em linhas gerais, os autores dos trabalhos [11,14,18] concordam com a hipótese de que sobre o eletrodo seria produzida uma espécie oxissulfurada. Esse composto oxissulfurado não foi detectado até o presente momento, porém, isto não impediu que fossem imaginadas, como prováveis, os compostos $S_2(OH)_2$ [11], $FeS_2(OH)$ [14] e $Fe(OH)_2.S_2(OH)_2$ [18]. Sendo que a espécie oxissulfurada, $S_2(OH)_2$ ou alguma outra espécie semelhante, seria gerada pela adsorção do OH^- com o grupo S_2^{2-} [14] ou pela migração do OH após adsorção no Fe^{2+} da pirita [18].

Desta análise se evidencia que os últimos trabalhos publicados, de uma forma geral, são favoráveis à hipótese de que na rota de oxidação da pirita ocorreria a formação de alguma espécie oxissulfurada, do tipo $S_2(OH)_2$, e à decomposição de sulfocompostos. O trabalho de Meyer [11] destaca-se na literatura por ter sido o primeiro a desenvolver estas idéias, de uma forma detalhada, sob o aspecto cinético modelístico. Para Meyer o tiossulfato seria gerado pela decomposição do composto oxissulfurado $S_2(OH)_2$, presente no eletrodo. O modelo possui seu atrativo por sugerir, em suma, que o S e o SO_4^{2-} teriam um intermediário comum, o $S_2(OH)_2$ ou alguma outra espécie semelhante. Porém, verifica-se que as publicações realizadas depois do trabalho de Meyer não o citam. Definitivamente, esta omissão na literatura é um fato curioso de difícil explicação, já que os mecanismos propostos pelos outros autores apresentam semelhanças com o sugerido por Meyer.

(iii) Quais são os fatores que controlam a degradação do FeS_2 ?

Devido ao grande número de trabalhos que tratam direta ou indiretamente do assunto, somente alguns artigos, considerados representativos, são apresentados.

As variáveis experimentais, que afetam a oxidação do FeS_2 , podem ser classificados em extrínsecos e intrínsecos ao mineral.

- Fatores extrínsecos

Perturbações eletroquímicas, variações de temperatura, de pH e da composição do eletrólito são exemplos de fatores extrínsecos. Estas variáveis tem sido amplamente estudadas, constatando-se que podem alterar, de forma significativa, os processos de oxidação.

É conhecido que altas temperaturas [49], baixos potenciais [7,8] e pH ácido [7] favorecem a geração do enxofre como produto de oxidação. Em outras condições experimentais de temperatura, potencial e pH forma-se, geralmente, mais sulfato que enxofre.

Com relação à variável pH pode ser citado, a título de exemplo, o trabalho de Hamilton e Woods [7]. Uma das observações feitas pelos autores, é que em meio alcalino (pH 9,3 e 13) a reação de oxidação forma predominantemente sulfato, ficando restrita à ordem de uma monocamada a geração do enxofre elementar.

Um fator extrínseco importante no estudo de eletrodos sólidos é o tratamento superficial. Como não poderia ser diferente, superfícies pré-tratadas de pirita apresentam distintos comportamentos eletroquímicos [26,55]. Entre os pesquisadores que efetuaram experimentos com diferentes tratamentos superficiais é digno de menção o artigo de Mishra e Osseo-Assare [55], visto que nesse trabalho foi elucidado um dos processos físico-químicos que ocorrem com a pirita em meio francamente ácido.

Quando a pirita é polida de forma convencional e são realizados ensaios potenciodinâmicos, em pH entre 0 e 4, observam-se dois picos de corrente reversíveis, entre -0,05 V e -0,3 V relativamente ao eletrodo de calomelano saturado. Até o trabalho de Mishra e Osseo-Assare [55] os picos de corrente mencionados tinham diferentes interpretações.

Biegler [56] não identificou a origem das correntes, porém, sugeriu a seguinte reação associada com os processos superficiais

Conway e colaboradores [15] propuseram uma reação de rearranjo na rede cristalina do FeS_2

onde este processo faria parte da etapa inicial de geração de uma monocamada de filme sobre a pirita. As outras etapas do mecanismo de formação do filme não foram identificadas.

Mishra e Osseo-Assare [55] deram uma nova interpretação, resolvendo, até o presente momento, a controvérsia dos processos envolvidos nesses picos de corrente. Para isto recorreram, basicamente, a ensaios potenciodinâmicos em eletrodos com diferentes tratamentos superficiais.

A oxidação da pirita ao ar [57,58] e após polimento mecânico [59] é um fenômeno bem conhecido na literatura; o que Mishra e Osseo-Assare [55] constataram é que durante a secagem do eletrodo com ar quente, após polimento, os picos de corrente aumentam de forma significativa. E quando o tempo de secagem era maior a 30 segundos os picos de corrente não mudavam de forma considerável. Esses resultados foram interpretados como sendo causados pela formação de uma monocamada de óxido de ferro formado ao ar. O fato da corrente depender da cobertura do óxido não pode ser explicado pela equação (1.15), pois a reação não leva em consideração a presença do óxido na superfície. Além disto, Mishra e Osseo-Assare, verificaram que os picos de corrente eram deslocados com a mudança do pH, fato que também não é previsto na reação proposta por Conway e colaboradores [15], reação (1.15). Outra característica do processo é a sua quase-reversibilidade o que leva a descartar a reação (1.14) proposta por Biegler [56].

Para Mishra e Osseo-Assare [55] o comportamento relatado pode ser atribuído à eletroadsorção do H^+ na rede cristalina do óxido presente na superfície do FeS_2

A eletrodeposição do H^+ sobre óxidos como o TiO_2 , WO_3 e RuO_2 é bastante conhecida [60-62]. Nestes óxidos o íon H^+ é incorporado na estrutura cristalina. Por este motivo, os autores acham possível que ocorra um mecanismo semelhante sobre a superfície da pirita. De fato, tem sido observado por Wilhelm e colaboradores [62] que íons H^+ são incorporados e transportados na rede cristalina do FeS_2 . Portanto, a reação proposta por Mishra e Osseo-Assare [55], além de ser corroborada pelos dados experimentais, está de acordo com os resultados experimentais de outros pesquisadores.

A composição da solução é um fator extrínseco que exerce uma influência importante na oxidação do FeS_2 . Entre os estudos que utilizaram diferentes eletrólitos se destacam, por causa da grande dependência que possui a estabilidade do FeS_2 , os que empregaram íons metálicos na composição da solução de trabalho.

São vários os metais em solução que interagem com a pirita, contudo, a mais descrita na literatura é a do cátion ferro(II) e (III) com a superfície da pirita [9,63,64]. Porém, despertam cada vez um maior interesse as reações que ocorrem com outros metais em solução como Au, Ag, Cu, Hg, Pb, Zn, e Cd [6,14,33,65-69]. Uma das aplicações do emprego de íons metálicos em solução deriva de ser um meio eficiente no controle da oxidação da pirita.

Sabe-se que a reação de oxidação da pirita forma enxofre elementar e sulfato (reação (1.4) e (1.6), respectivamente). A produção de enxofre elementar (reação (1.4)) pode limitar a velocidade de dissolução da pirita, por possuir propriedades hidrófobas e isolantes. O efeito apassivante do filme de enxofre pode ser contornado adicionando-se íon férrico em solução, já que nesse meio é favorecida a remoção do S_2^{2-} da pirita na forma de sulfato solúvel, reação (1.6), [9]. Outra possibilidade é adicionar à solução um metal que influa na morfologia do filme formado, produzindo uma camada de enxofre que não seja completamente protetiva, permitindo assim a contínua dissolução do mineral. Promover a reação de formação de enxofre, não apassivante, em vez de sulfato tem uma vantagem quando se quer oxidar um sulfeto metálico, já que a produção de H_2SO_4 (reação (1.6)) pode ter um custo elevado ao meio ambiente.

Esta última abordagem foi feita por vários pesquisadores que estudaram a oxidação da calcopirita (CuFeS_2) [70,71]. Miller e Portillo [72] observaram que baixas concentrações de íons de prata possibilitam a formação de um filme de enxofre poroso, não protetivo, que permite a continuação da dissolução da calcopirita.

Recentemente, esta possibilidade para a pirita foi estudada por vários autores [33,73,74]. Hiskey e colaboradores [33,73] empregaram técnicas espectroscópicas e eletroquímicas e propuseram que a reação principal entre a prata e a pirita em meio ácido é

Num trabalho posterior, realizado por Buckley e colaboradores [74], foram obtidos resultados diferentes em relação à espécie de prata que se deposita espontaneamente sobre a pirita. A reação sugerida por estes pesquisadores entre o FeS_2 e a Ag^+ é

As reações (1.17) e (1.18) são explicadas em termos de reações anódicas e catódicas. As micropilhas onde ocorreria a reação global (1.17) seria formada pela reação anódica (1.4) e pela reação

No caso da reação (1.18) as reações anódicas (1.4) e (1.6) forneceriam elétrons; promovendo a reação entre o enxofre, formado durante a dissolução da pirita, e os íons de prata:

Como foi visto há controvérsias sobre qual é a principal espécie de prata que se deposita espontaneamente sobre a pirita em meio ácido. Para Hiskey e colaboradores [33,73] seria Ag e para Buckley e colaboradores [74] Ag_2S . Isto faz pensar que não são conhecidos todos os fatores que controlam esses processos.

• Fatores intrínsecos

Fatores intrínsecos como a morfologia, estrutura cristalina, composição química e propriedades elétricas do mineral, de uma forma geral, foram menos estudadas que as variáveis extrínsecas.

A reatividade de alguns dissulfetos de ferro tem sido relacionada com a morfologia e com a procedência do mineral. Por exemplo, é relatado na literatura que cristais bem formados são mais estáveis [9]. Bailey e Peters [8] classificaram as amostras segundo a sua procedência e observaram que podiam ser divididos em dois grupos, sendo um mais reativo do que o outro. Caracterizações empregando microscopia eletrônica de varredura mostram que as espécies mais reativas, quando fraturadas, possuem uma área maior. Portanto, a falta de uma normalização dos resultados, em relação à área, muitas vezes pode acarretar que dados aparentes sejam tratados como reais.

Quando se leva em conta a estrutura cristalina, é reconhecido na literatura que, o arranjo ortorrômbico do FeS_2 (maracassita) é menos estável que o cúbico (pirita) [9]. Porém, a reatividade dos vários planos cristalinos da pirita e da maracassita não tem sido estudados.

Nos últimos anos, tem aumentado o interesse em correlacionar o comportamento eletroquímico com as propriedades semicondutoras intrínsecas da pirita [5,14,18,26,56,58,75-78].

O primeiro trabalho dirigido, principalmente, no sentido de detectar diferenças eletroquímicas entre piritas semicondutoras do tipo n e p foi realizado por Springer [75]. Foram observadas diferenças nos potenciais de repouso e semelhanças entre as curvas de polarização. Destes resultados Springer concluiu que o tipo de semicondutividade não determina a velocidade de dissolução. À mesma conclusão chegaram Biegler e Swift [14], por não terem visto uma influência significativa das propriedades semicondutoras na cinética da oxidação anódica da pirita. Vasil'yeva e colaboradores [24], a partir de medidas de potencial de eletrodo e de dados compilados da literatura, observaram que o potencial de eletrodo é independente ao tipo de condutividade. E sugeriram que, provavelmente, isto ocorre devido ao potencial de eletrodo depender do potencial químico dos íons formados em solução e não do potencial químico dos elétrons no semicondutor. Consequentemente, impurezas no mineral governam os parâmetros elétricos, e não afetam o potencial de equilíbrio do eletrodo se não for alterada a natureza química do semicondutor. Outros autores tem chegado a conclusões bem diferentes. Briceno e Chander [5], num estudo eletroquímico preliminar empregando piritas de diferentes fontes, sugeriram que as diferenças detectadas se deviam aos tipos de semicondução. A mesma conclusão foi dada por Lalvani e colaboradores [26], que atribuíram os vários potenciais e correntes de corrosão ao tipo de semicondutor empregado.

2.1. Aparelhagem

2.2. Reagentes e Soluções

2.3. Origem das Amostras

2.4. Rotina

2.1. Aparelhagem

2.1.1. Sistemas Eletroquímicos de Medidas

Para as medidas eletroquímicas potenciodinâmicas e potenciostáticas foi empregado o Potenciostato/Galvanostato modelo 273 da Princeton Applied Research. As respostas às perturbações aplicadas ao eletrodo foram registradas num registrador da Hewlett-Packard, modelo 7046A. Nas medidas potenciodinâmicas e potenciostáticas empregou-se o registrador na opção X-Y e X-t, respectivamente.

As capacitâncias elétricas foram medidas por meio de uma ponte de impedâncias da General Radio Company, modelo 1650-A. Foi empregada a ponte de impedância no modo "resistência e capacitância desconhecida em série", e utilizou-se a fonte interna de corrente alternada de 1 kHz. Nas medidas de capacitância elétrica da célula mudava-se o potencial, entre o eletrodo de trabalho e o de referência, com uma fonte modelo Stabilised Power Supply de Farnell Instruments Ltd. A diferença de potencial, entre o eletrodo de trabalho e de referência, foi medida com um voltímetro digital modelo B1040 da Siemens.

2.1.2. Célula Eletroquímica e Acessórios

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi empregada para os ensaios. O corpo principal da célula era constituído de um copo de vidro de 100 ml de capacidade, munido de uma tampa de borracha de silicone (Beckman, modelo 101253), dotada de orifícios para adaptação dos diversos componentes da célula.

2.1.2.1. Componentes de Vidro

- a) Compartimento do eletrodo auxiliar: um tubo de vidro Pyrex de 12 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro. Uma das extremidades é fechada por uma placa de vidro sinterizado de porosidade média.

- b) Compartimento do eletrodo de referência: um tubo de vidro Pyrex de 1,6 cm de diâmetro cuja extremidade inferior termina em capilar (capilar de Luggin-Haber). Na parte superior deste compartimento mergulha-se o eletrodo de referência.
- c) Entrada de nitrogênio: tubo de borbulhamento de nitrogênio com torneira de saída dupla para borbulhar a solução e manter uma atmosfera de nitrogênio sobre a solução.

2.1.2.2. Eletrodos

- a) Eletrodo de trabalho: as amostras de FeS_2 embutidas em resina poliéster (a construção do eletrodo é descrita na seção 2.4.1).
- b) Eletrodo auxiliar: um eletrodo de platina, com duas faces expostas de aproximadamente de 4 x 2 cm, foi empregado nas medidas de capacitância elétrica. Nas demais medidas eletroquímicas usou-se um eletrodo de platina-platinizada helicoidal, imerso no compartimento do eletrodo auxiliar.
- c) Eletrodo de referência: foi empregado o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), que ficava no compartimento do eletrodo de referência.

2.1.2.3. Outros Acessórios

A temperatura foi medida empregando-se um termômetro com escala de 0 a 50 °C, graduado de 0,2 em 0,2 graus, imerso diretamente na solução estudada. Para controle da temperatura a célula era mantida num banho termostático acoplado a um circulador termostatizado Lauda K-2/R equipado com uma unidade de refrigeração. A temperatura de trabalho, na maior parte dos ensaios, foi de (24 ± 2) °C.

2.1.3. Equipamento para Caracterização dos Eletrodos de Trabalho

Para acompanhar o polimento mecânico foi empregado um microscópio metalográfico óptico (Unimet-Union 8580).

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para acompanhar as alterações morfológicas da superfície após as perturbações eletroquímicas. Com esta finalidade foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM-T330A da Engenharia de Materiais da Pirelli. O microscópio estava acoplado a um microanalisador de raio-X por energia dispersiva. O microanalisador serviu para caracterizar quimicamente a superfície das amostras e para acompanhar as mudanças entre a relação de Fe e S após a realização de ensaios eletroquímicos.

Medidas da densidade das amostras foram efetuadas empregando um picnômetro de gás hélio (modelo 1330 da Micromeritics Instruments Corporation) do Laboratório de Tecnologia de Combustíveis do IPEN.

A espectrometria de emissão de plasma serviu para determinar os traços presentes nas amostras. Com esta finalidade, empregou-se um Espectrômetro Sequencial de emissão atômica com plasma de argônio induzido (Spectroflame da Spectro) do Laboratório de Espectroscopia de Emissão Atômica do Instituto de Química - USP.

Os difratogramas dos exemplares foram obtidos com radiação $\text{CuK}\alpha$, por meio de um difratômetro de raios-x (URD6) do Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências - USP.

2.2. Reagentes e Soluções

2.2.1. Água

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

2.2.2. Reagentes

- a) Todos os reagentes empregados eram de elevado grau de pureza (marca Merck).
- b) O nitrogênio utilizado era da Oxigênio do Brasil S/A, tipo N45.

2.2.3. Soluções de Trabalho

Na maior parte do trabalho empregou-se como eletrólito de trabalho a solução tampão 0,5 M de H_3CCOOH e 0,5 M H_3CCOONa . Nos ensaios realizados em diferentes valores de pH usaram-se soluções tampão de ácido acético-acetato (Tabela 2.1). Para observar a influência dos íons prata, no comportamento interfacial do FeS_2 , adicionava-se uma concentração de um milimolar de Ag^+ na solução de trabalho de pH = 4,5.

Tabela 2.1. *pH das soluções tampões de ácido acético-acetato empregadas como eletrólito de trabalho.*

$[\text{H}_3\text{CCOOH}]/\text{M}$	$[\text{H}_3\text{CCOONa}]/\text{M}$	pH
0,95	0,05	3,4
0,80	0,20	4,1
0,50	0,50	4,5
0,30	0,70	5,0
0,05	0,95	5,9

2.3. Origem das Amostras

As amostras de FeS_2 foram doadas gentilmente por várias pessoas. Entre os espécimes recebidos três piritas eram de origem natural, uma pirita sintética e uma marcassita de origem natural, designadas por Py-01, Py-02, Py-03, Py(sint) e Mc, respectivamente. A Tabela 2.2. traz de forma resumida as informações sobre a origem e a procedência das amostras de FeS_2 . Mais informações sobre as propriedades físicas e químicas das amostras são dadas na seção 3.1.

Tabela 2.2. *Informações sobre a origem e a procedência das amostras de FeS₂ que foram empregadas.*

Amostra	Doador gentilmente pelo	Origem/procedência
Py-01	Geólogo P.Spaolozzo F.	Natural/Itararé-SP-Brasil
Py-02	Geólogo P.Spaolozzo F.	Natural/Andrelândia-MG-Brasil
Py-03	Prof.Dr. B.R.Figueiredo	Natural/desconhecida
Py(sin)	Profs.Drs. S.Fiechter e H.Tributsch	Sintética/"Hahn-Meitner-Institut"- Berlim-Alemanha
Mc	Dr. A.L.Castilho	Natural/Cantabria-Espanha

2.4. Rotina

2.4.1. Construção dos Eletrodos de Trabalho

O procedimento para construir os eletrodos de trabalho consistia, basicamente, em:

- (1º) Construir um molde. O molde foi obtido colando numa superfície de papel crepe adesivo um tubo de formato retangular de latão. As medidas internas do tubo eram 7 x 7 mm por 14 mm de comprimento. Além disso, o tubo possuía um orifício de 4 mm de diâmetro, no centro de uma das menores faces. No orifício foi introduzido um tubo de vidro (de 4 mm de diâmetro externo e 12 cm de comprimento) numa profundidade aproximada de 3 mm. Nas paredes do tubo de metal e no vidro do molde passava-se vaselina, servindo de desmoldante.
- (2º) Colocar e prender a amostra na fita adesiva que forrava o molde.

(3^o) Prencher o molde com resina poliéster (T-208, Reforplast) pré-catalisada. Após a resina ter polimerizado, retirava-se o tubo de vidro e desmoldava-se a resina.

Foram confeccionados eletrodos com contato elétrico de mercúrio e com prata coloidal.

Para fazer o contato elétrico de mercúrio, inicialmente, desmoldava-se e furava-se o paralelepípedo de resina poliéster. Para isto usava-se uma broca com menor diâmetro que o orifício deixado pelo vidro na resina. O furo era feito até atingir a superfície do mineral embutido na resina. Limpava-se o orifício e colocava-se uma gota de mercúrio. E finalmente, um fio de cobre, introduzido no orifício, completava o contato elétrico.

O contato elétrico de prata coloidal, era feito antes de colocar a amostra dentro do molde (2^o passo no procedimento). A prata coloidal, dispersa numa cola, servia de contato elétrico entre o mineral e um fio de cobre. Na hora de colocar a amostra no molde o fio de cobre ficava dentro do tubo de vidro. Completada a montagem realizava-se o 3^o passo do procedimento descrito.

O acabamento final do eletrodo consistia em recobrir o fio de cobre, desencapado somente nas pontas, com o tubo de vidro. No encaixe do tubo de vidro com o bloque de resina colocava-se cola de silicone, para evitar a entrada do eletrólito.

A configuração vertical da superfície do eletrodo foi adotada para minimizar o acúmulo de gases na superfície.

Dos contatos elétricos os que apresentaram menor resistência foram os de prata coloidal. Por este motivo, a grande maioria dos eletrodos tinham como contato a cola de prata.

Outro eletrodo que foi construído tinha duas fases vizinhas da amostra expostas. Antes de realizar os ensaios passava-se uma tinta (tipo esmalte para retoque de clichê) numa das faces do mineral. A utilidade deste eletrodo é que, após o ensaio eletroquímico e retirando a tinta, era possibilitada a microanálise do perfil do mineral. A vantagem em poder remover a haste do eletrodo é que deixava-o mais compacto, e por conseguinte ficava mais fácil na hora de manipulá-lo no microscópio eletrônico de varredura.

Finalmente, cabe destacar que cada um dos eletrodos dos exemplares Py-03 e Mc provinham de um único cristal que foi quebrado. Por outro lado, os eletrodos das amostras Py-01, Py-02 e Py(sin) foram construídos a partir de cristais únicos inteiros.

2.4.2. Lixamento da Superfície dos Eletrodos de Trabalho

Pode-se definir o pré-tratamento como "o conjunto de operações que procura reproduzir estatisticamente as heterogeneidades da superfície do eletrodo, com o objetivo de obter dados experimentais reprodutíveis". O pré-tratamento utilizado na maior parte deste trabalho consistia em lixar a superfície do eletrodo. No lixamento da amostra utilizava-se lixa d'água de carbeto de silício, granulometria 600.

Com a pressão de trabalho e a velocidade de lixamento, surgem deformações plásticas em toda a superfície, por amassamento e aumento da temperatura. Estes efeitos foram evitados ao máximo, usando-se continuamente água como lubrificante-trocador de calor e pressionando o menos possível a amostra. Com o lixamento finalizado o eletrodo era limpo com água tridestilada.

2.4.3. Procedimento Eletroquímico

Após a montagem da célula (veja a seção 2.1.2.), contendo cerca de 50 ml da solução de trabalho, era iniciado o borbulhamento de nitrogênio na solução para desaeração da mesma. Alcançado o equilíbrio térmico mergulhava-se o eletrodo na solução. Após um minuto registrava-se o potencial a circuito aberto e realizava-se o ensaio eletroquímico.

É bastante corriqueiro quando se trabalha com eletrodos sólidos catodizar, previamente à perturbação eletroquímica, a superfície com a finalidade de reduzir o óxido, geralmente, formado ao ar. Não foi empregado este procedimento, pois como poderá ser visto com maiores detalhes na seção de resultados e discussão, o eletrodo se decompõe tanto por oxidação como por redução.

Como foi assinalado, o pré-tratamento permite conseguir condições de reprodutibilidade nos ensaios eletroquímicos. Mesmo assim, registrava-se frequentemente um perfil potenciodinâmico I/E conhecido que servia de controle. E acompanhava-se o aspecto da superfície empregando o microscópio metalográfico. A reprodutibilidade obtida após o pré-tratamento foi considerada satisfatória.

Finalmente, cabe ressaltar, que os potenciais apresentados neste trabalho referem-se ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH); os potenciais foram convertidos empregando a relação, que foi determinada experimentalmente, $ERH - EPH = 0,25V$.

3.1. Caracterização Física e Química das Amostras

3.2. O Comportamento Interfacial do FeS_2

3.3. O Crescimento do Filme Anódico

3.4. Estudo Comparativo do Comportamento Interfacial dos Eletrodos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Física e Química das Amostras

Todas as piritas naturais empregadas (Py-01, Py-02 e Py-03) eram formadas por um cristal único e apresentavam hábito cristalino cúbico. O cristal da amostra Py-03 tinha arestas de aproximadamente 3 cm, já as outras amostras de pirita eram bem menores (com arestas de, no máximo, 4 mm).

Os espécimes de pirita sintética, Py(sin), usados para construir os eletrodos não ultrapassavam, em largura, os dois milímetros. Cada exemplar de Py(sin) era constituído por um único cristal, e tendia ao formato de um octaedro, porém, não completamente formado.

A amostra de marcassita, Mc, possuía o hábito "crista de galo", este formato é característico da marcassita quando forma maclas cristalinas. Observações de seções polidas, empregando o microscópio de luz refletida, confirmaram a suposição inicial que o mineral é formado por vários cristais intercrescidos de marcassita. A dimensão do exemplar Mc era de aproximadamente 3 cm de comprimento, 2 cm de altura e 1 cm de largura.

Os difratogramas e as propriedades ópticas (isotropia e anisotropia à luz polarizada) das amostras resultaram característicos aos sistemas cristalinos isométrico, para as piritas, e ortorrômbico, para a marcassita. Porém, a difração de raio-X mostrou que os espécimes não possuíam uma cristalinidade completa.

Medidas da densidade das amostras foram realizadas empregando um picnômetro de gás hélio. As densidades relativas obtidas foram: $D(\text{Py-01}) = 4,667$, $D(\text{Py-02}) = 4,268$, $D(\text{Py-03}) = 4,996$, $D(\text{Py(sin)}) = 4,783$ e $D(\text{Mc}) = 4,829$. Visto que a densidade relativa da pirita é de 5,02 e da marcassita é de 4,89, constata-se que somente as amostras Py-03 e Mc apresentaram os valores de densidade próximos aos esperados.

Observações de seções polidas, no microscópio de luz refletida, constataram que a amostra Py-01 possui fraturas preenchidas com outros minerais. Por meio de microanálises de raio-X detectou-se nas fraturas, basicamente, Mg, Ca, Ba, Al, C e Si. Estes elementos são predominantes na "rocha mãe" e corresponderiam a carbonatos (de cálcio e magnésio) e minerais da classe dos filossilicatos (por exemplo, talco, serpentina, etc.).

O espécimen Py-02, quando observado no microscópio de luz refletida, apresentou na sua superfície de 10 a 20 % de heterogeneidades. Por meio da microanálise de raio-X chegou-se à conclusão de que estavam presentes minerais do grupo dos anfibólios e feldspatos. Além disto, foram identificados sulfeto de cobre (calcopirita, CuFeS_2), sulfeto de chumbo (galena, PbS) e sulfeto de ferro não estequiométrico (pirrotita, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ com x entre 0 e 0,2).

A Py-03 e a Py(sin) foram as que apresentaram uma maior homogeneidade quando observadas no microscópio de luz refletida.

Detectou-se, tanto pela microscopia e pela microanálise, a presença de alguns poucos cristais de galena presentes no exemplar Mc.

O fato das amostras Py-01 e Py-02 terem apresentado outros minerais - menos densos que a pirita - explica a menor densidade medida. Na mesma linha de raciocínio, os espécimes Py-03 e Mc apresentaram as densidades esperadas, pois a amostra Py-03 mostrou-se opticamente homogênea e, aparentemente, as quantidades detectadas de galena na marcassita não são significativas para alterar a densidade do exemplar. Entretanto, na pirita sintética não foi observada a presença de outros minerais ou mudanças na composição, portanto, a menor densidade é atribuída a uma deficiência na estequiometria.

A partir da densidade obtida, e levando em conta a estrutura cristalina da pirita, é possível determinar o valor do desvio estequiométrico x na fórmula $\text{FeS}_{(2-x)}$:

$$D.d = \{4[M_{\text{Fe}} + (2-x) M_{\text{S}}]\}/(a^3 N_{\text{A}}) \quad \{3.1\}$$

onde a expressão relaciona a densidade relativa (D) e o desvio estequiométrico (x), sendo os símbolos d a densidade da água a 4 °C, M_{Fe} e M_{S} as massas atômicas do ferro e do enxofre, a constante da rede cristalina para a pirita ($a = 5,4188 \cdot 10^{-8}$ cm) e N_{A} a constante de Avogadro.

Os valores de x calculados, empregando a Eq.{3.1}, para as amostras Py-03 e Py(sin) são 0,01 e 0,21, respectivamente. Dessa forma, a fórmula para a Py-03 deve ser próxima de $\text{FeS}_{2,0}$ e para a Py(sin) $\sim \text{FeS}_{1,8}$.

Cabe ressaltar que no cálculo do desvio estequiométrico considerou-se constantes as distâncias interplanares. Entretanto, os difractogramas indicam a presença de material amorfo. Por conseguinte, pôde ficar a dúvida quanto a relação determinada de 1:1,8 entre o ferro e o enxofre ser real. Os estudos realizados por Fiechter e colaboradores [79] (empregando microscopia eletrônica de transmissão, análises químicas, medidas de densidade e difração de raio-X) - com o mesmo material que foi fornecido para a realização do presente trabalho - mostram que os desvios na estequiometria encontrados em piritas sintéticas não afetam, de forma significativa, a rede cristalina ou a cela unitária. A deficiência de enxofre é explicada pela existência de um grande número de vacâncias de enxofre, que estão homogeneamente distribuídas na rede cristalina sem formarem superestruturas no cristal de pirita [79]. À luz desses resultados é possível afirmar que na determinação da estequiometria da pirita, em especial a sintética, empregando a Eq. {3.1} não se comete nenhum erro grosseiro.

Como os outros exemplares continham diversos minerais, a relação Fe/S não pôde ser determinada empregando a densidade. Por este motivo, usou-se a microanálise de raio-X, obtendo-se para todas as amostras - com exceção da pirita sintética - relações próximas a 1:2 entre ferro e enxofre.

O resultado das análises dos traços presentes nas amostras, por espectrometria de emissão por plasma, são apresentados na Tabela 3.1.

Para a Py-01 os três elementos encontrados em maior quantidade foram Mg, Ca e Ba. Como foi mencionado, estes elementos provém da "rocha mãe" e estão localizados, principalmente, nas fraturas do mineral.

Na amostra Py-02 encontraram-se valores próximos de 0,1 % em massa de Ca, Co e Al. É interessante lembrar que via microscópio óptico de luz refletida e microanálise de raio-X determinou-se a presença de minerais (do grupo dos anfibólios e feldspatos) que continham Ca e Al. Porém, não foram detectados nenhum mineral que contivesse cobalto. Por este motivo, é válido supor que o Co esteja disseminado na pirita. Quando comparado o teor de cobre obtido entre as amostras, verifica-se que o exemplar Py-02 é aquele que apresenta maior quantidade do metal. Este resultado confirma a observação feita pelo microscópio: o Cu está presente, somente, na amostra Py-02 na forma de sulfeto (calcopirita, CuFeS_2).

Para o exemplar Py-03 os três principais elementos encontrados foram Co, Ni e Pb. Chama a atenção a grande quantidade de cobalto presente no mineral. Outro fato interessante a destacar é que as piritas Py-02 e Py-03 são as que apresentam a maior porcentagem de cobalto.

É sabido que o sulfeto de cobalto (CoS_2) e o sulfeto de níquel (NiS_2) formam minerais com a mesma estrutura cristalina da pirita: catierita e vaesita, respectivamente. Como na amostra Py-03 não foi visto (nas seções polidas) a presença de nenhum outro mineral, é possível que o Co e o Ni façam parte de uma solução sólida no corpo da pirita.

Na pirita sintética foram encontrados traços de vanádio e cobalto. Tendo sido o exemplar Py(sin), entre as amostras estudadas, o único que apresentou vanádio.

Para a marcassita destaca-se a presença de Ag, Zn e Pb. O chumbo deve fazer parte da galena identificada nas observações por microscopia de luz refletida e pela microanálise de raio-X. Já a prata e o zinco são metais comumente encontrados na galena.

Seria ideal, para realizar o trabalho, possuir uma amostra de FeS_2 perfeitamente cristalina e completamente pura. Porém, como pôde ser constado, tanto os exemplares provindos da natureza, como os sintéticos apresentaram: (i) "imperfeições físicas" como a cristalinidade não completa (encontrada em todos os exemplares), fraturas (presentes no espécime Py-01) e cristais intercrescidos (visto na amostra Mc), e (ii) "imperfeições químicas" como as impurezas (detectadas em todas as amostras) e a deficiência na estequiometria (verificada, principalmente, no exemplar Py(sin)).

Para efetuar o estudo do comportamento interfacial (item 3.2.) e do crescimento do filme anódico (item 3.3.) foi escolhida a amostra Py-01. O motivo de tal escolha é que os minerais encontrados nas fraturas do cristal pouco, ou nada, devem influenciar o comportamento eletroquímico da superfície. Além disso, verifica-se que o mineral Py-01 tem as características de ser um cristal único de FeS_2 que apresenta, descontando os elementos traços dos minerais situados nas fraturas, a menor quantidade de impurezas.

De agora em diante será feita referência à amostra Py-01 como FeS_2 ou como simplesmente pirita, e somente no item 3.4. será feita alusão de todos os exemplares pelos símbolos Py-01, Py-02, Py-03, Py(sin) e Mc.

Tabela 3.1. Teores de impurezas presentes nas amostras. Os elementos assinalados são os três mais preponderantes para cada exemplar.

% do elemento	Py-01	Py-02	Py-03	Py(sin)	Mc
Mg	0,106	0,069	0,001	ND	0,003
Ca	0,476	0,135	0,001	ND	0,010
Ba	0,064	0,001	0,001	ND	ND
V	ND	ND	ND	0,028	ND
Cr	0,003	0,003	0,001	ND	ND
Mn	0,002	0,004	0,001	ND	0,001
Co	0,018	0,103	0,593	0,019	0,003
Ni	0,003	0,011	0,041	ND	0,008
Pt	0,017	NA	0,014	NA	0,017
Cu	0,001	0,057	0,001	ND	0,001
Ag	0,001	NA	0,001	NA	0,045
Au	0,001	NA	0,001	NA	0,001
Zn	0,010	0,003	0,008	ND	0,030
Cd	0,001	0,013	0,003	ND	0,001
Al	0,012	0,107	ND	ND	ND
Sn	0,028	NA	0,018	NA	0,017
Pb	0,021	0,071	0,031	ND	0,223
As	0,001	0,001	0,002	ND	0,001
Sb	ND	ND	ND	ND	ND

As análises foram realizadas por espectrometria de emissão por plasma.
NA: elemento não analisado; ND: elemento analisado, porém, não foi detectado.

3.2. O Comportamento Interfacial do FeS₂

3.2.1. As Principais Reações Eletroquímicas

É factível postular os possíveis processos físico-químicos envolvidos correlacionando os resultados obtidos a dados termodinâmicos dos sistemas Fe-H₂O [80], S-H₂O [72], Fe-H₂O-S [80] e Fe-H₂O-S-CO₂ [81]. As equações empregadas para obter os potenciais de equilíbrio, E_T, foram:

$$E_T = 0,972 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \log[\text{Fe}^{2+}] \quad \{3.2\}$$

$$E_T = 0,165 - 0,059 \text{ pH} - 0,030 \log[\text{H}_2\text{S}] \quad \{3.3\}$$

$$E_T = 0,421 + 0,029 \log[\text{Fe}^{2+}] \quad \{3.4\}$$

$$E_T = 0,362 - 0,008 \text{ pH} + 0,004 \log[\text{Fe}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^2 \quad \{3.5\}$$

$$E_T = 0,142 - 0,059 \text{ pH} - 0,029 \log[\text{H}_2\text{S}] \quad \{3.6\}$$

$$E_T = 0,286 - 0,059 \text{ pH} + 0,059 \log P(\text{CO}_2) \quad \{3.7\}$$

$$E_T = 0,319 - 0,059 \text{ pH} + 0,088 \log P(\text{CO}_2) \quad \{3.8\}$$

elas correspondem aos eletrodos Fe(OH)₃/H⁺,Fe²⁺, FeS₂/FeS/H⁺/H₂S, FeS₂/S/Fe²⁺, FeS₂/Fe²⁺,SO₄²⁻,H⁺, S/H⁺/H₂S, Fe₂O₃/FeCO₃/H⁺/CO₂ e Fe₃O₄/FeCO₃/H⁺/CO₂, respectivamente.

Nos cálculos dos potenciais nerstianos das possíveis reações considerou-se, como é de hábito na literatura, uma concentração de 10⁻³ M para as espécies solúveis (Fe²⁺, H₂S e SO₄²⁻). Há vários trabalhos que relatam o uso bem sucedido da metodologia empregada para várias superfícies de sulfetos metálicos [7,82,83].

Quando se realiza uma varredura de potenciais no sentido negativo observam-se dois picos de corrente catódica, indicados por c_I' e c_{II}' na Fig. 3.1.

Fig. 3.1. Voltamograma da amostra Py-01 em solução tampão de ácido acético-acetato ($\text{pH} = 4,5$) sem agitação (---) e com agitação (—); $E_i = E_{CA}$; $E_{\lambda c} = -0,45 \text{ V}$; $E_f \cong E_l = 0$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 12,5 \text{ mm}^2$.

Pôde-se atribuir ao pico c'_I a reação de redução do óxido de ferro, uma vez que o potencial inicial de formação do pico coincide com o potencial do sistema $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{H}^+, \text{Fe}^{2+}$ ($E_T = 0,35 \text{ V}$). O potencial de equilíbrio do eletrodo $\text{FeS}_2/\text{FeS}/\text{H}^+/\text{H}_2\text{S}$ é igual a $-0,01 \text{ V}$. Nesse potencial começa a surgir o pico c'_{II} , portanto, a previsão termodinâmica é que ocorrerá a redução do S_2^{2-} do FeS_2

Vários autores constataram que a potenciais mais negativos a decomposição da pirita é mais intensa, formando, simultaneamente, H_2S e H_2 [56,84]. Radyushikina e colaboradores [84] propõem que, entre pH de 0,3 e 5,0, a reação de descarga de prótons sobre o FeS_2 é dada por:

Comparando o potencial do eletrodo $\text{S}/\text{H}^+/\text{H}_2\text{S}$ ($E_T = -0,04 \text{ V}$) com os potenciais onde dá início o pico c'_{II} , conclue-se que é termodinamicamente possível a redução do S gerando H_2S .

O perfil potenciodinâmico da Fig. 3.1 fica, praticamente, inalterado quando se repete o ensaio sob agitação. Este comportamento é característico quando há redução de espécies interfaciais. Confirma-se, assim, a suposição de que nesses potenciais os reagentes, possíveis entre outros, são o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeS_2 e S.

Com a caracterização dos processos envolvidos em c_I' e c_{II}' e analisando o voltamograma da Fig. 3.1, pôde-se afirmar que durante o polimento ocorre a formação de um filme composto por óxido de ferro, provavelmente hidratado, e enxofre elementar.

A curva típica de corrente-potencial do eletrodo de trabalho em pH de 4,5 é mostrada na Fig. 3.2. Na varredura no sentido dos potenciais positivos há o surgimento de uma corrente anódica, indicada por a_I , que cresce exponencialmente com o aumento do potencial. Na corrente a_I não se observou o desprendimento de gases no intervalo de potenciais estudados.

Fig. 3.2. Perfil potenciodinâmico I/E do eletrodo de pirita Py-01 em solução de ácido acético-acetato ($\text{pH} = 4,5$) sem agitação (- - -) e com agitação (—). $E_i = E_{CA}$; $E_{\lambda_a} = 0,85 \text{ V}$; $E_{\lambda_c} = -0,40 \text{ V}$; $E_f \cong 0,65 \text{ V}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 12,5 \text{ mm}^2$.

A corrente anódica origina-se próxima do potencial nerstiano dos eletrodos $\text{FeS}_2/\text{S}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{H}^+, \text{Fe}^{2+}$ ($E_T = 0,33 \text{ V}$ e $E_T = 0,35 \text{ V}$, respectivamente).

Enquanto, o potencial de equilíbrio para o eletrodo $\text{FeS}_2/\text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+$ ($E_T = 0,02 \text{ V}$) é 300 mV inferior ao potencial em que dá início a corrente a_I . Portanto, nos potenciais em que é observada a corrente a_I é termodinamicamente favorável a oxidação da superfície do FeS_2 formando S, SO_4^{2-} e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A partir destes dados se prevê que a oxidação da superfície de FeS_2 forma enxofre elementar,

sulfato,

e óxido de ferro hidratado

Quando se muda o sentido da varredura surgem dois picos de corrente catódica, c_I e c_{II} , semelhantes aos picos de corrente c_I' e c_{II}' anteriormente descritos. Dessa forma, pôde-se inferir que na região de potenciais do pico c_I ocorre a redução do hidróxido de ferro gerado durante o polimento e durante a varredura anódica, reação (3.6) invertida, e no pico c_{II} ocorrem várias reações, entre elas, a redução do enxofre formado durante o polimento e eletroquimicamente

e a reação de decomposição do FeS_2 , produzindo H_2S e até H_2 (reações (3.1), (3.2) e (3.3)).

Invertendo, novamente, o sentido da varredura de potenciais em -0,40 V observa-se uma corrente anódica, indicada por a_{II} . Nessa corrente, a previsão termodinâmica é que, ocorra a oxidação do H_2S que foi gerado no pico c_{II} , reação (3.7) invertida.

A potenciais próximos de 0,40 V o perfil de corrente adquire a forma de um degrau, assinalado por a_{III} . Como foi visto anteriormente esse potencial é característico da reação (3.6).

Ensaios realizados agitando a solução mostram a diminuição do pico c_I e o desaparecimento dos picos a_{II} e a_{III} (Fig. 3.2). Este comportamento indica que os processos envolvidos -em c_I , a_I e a_{III} - dependem de compostos solúveis. Isto está em total concordância com as reações propostas, reação (3.7) invertida e (3.6); a perturbação hidrodinâmica afasta do eletrodo o H_2S e Fe^{2+} . Já em c_I , reação (3.6) invertida, a agitação não pôde distanciar o $Fe(OH)_3$. Mas, diminui a concentração interfacial do Fe^{2+} que é consumido na reação (3.6), pico a_I . E, por conseguinte, formando-se menos hidróxido de ferro, acaba afetando de forma indireta c_I . Por mais que se agite a solução o pico c_I não desaparece, pois durante o polimento do eletrodo ao ar forma-se $Fe(OH)_3$.

As reações (3.4), (3.5), (3.6) e (3.7) apresentadas estão em total acordo com as propostas por Hamilton e Woods [7], que estudaram o comportamento da pirita em solução tampão de ácido acético.

Na Fig. 3.3 está em destaque o pico de corrente c_I de vários voltamogramas, nos quais se variava o potencial de corte anódico, E_{λ_a} . Verifica-se, nesses perfis potenciodinâmicos, que com o aumento de E_{λ_a} o pico de corrente c_I fica mais largo. A composição do filme formado nesse processo não pôde ser determinada eletroquimicamente. Mas, a largura do pico de corrente c_I é um indício de que a redução do óxido de ferro se processa envolvendo uma série de espécies hidratadas com valência mista [63]. A diminuição do grau de hidratação do óxido de ferro pôde, também, estar ocorrendo por causa do aumento no E_{λ_a} .

Fig. 3.3. Detalhe do pico c_I de voltamogramas com diferentes potenciais de corte anódico: (---) $E_{\lambda_a} = 0,80$ V; (-.-) $E_{\lambda_a} = 1,05$ V e (—) $E_{\lambda_a} = 1,25$ V. Áreas aparentes de $8,9 \text{ mm}^2$, $6,2 \text{ mm}^2$ e $7,4 \text{ mm}^2$, respectivamente; pirita Py-01; pH = 4,5; $E_i = E_{CA}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Foram realizados ensaios que consistiam em oxidar o eletrodo a potencial constante, e em seguida iniciava-se uma varredura de potenciais no sentido dos potenciais negativos (Fig. 3.4 e 3.5). Observando o resultado desses ensaios, Fig. 3.4, novamente fica evidenciado o envelhecimento do filme: não somente pelo aumento na largura do pico c_I , mas também, pela influência que tem o tempo de anodização no deslocamento do potencial de pico.

Fig. 3.4. Perfil I/E do pico c_I registrado depois de aplicar o potencial $E = 1,0$ V por (---) 1200 s e (—) 3600 s. Amostra Py-01; pH = 4,5; $v = 20$ mV s⁻¹; $A = 5$ mm².

Quando é aplicado o potencial de 1,25 V por 5 minutos, detecta-se durante a redução um novo pico de corrente, assinalado por c_{III} na Fig. 3.5. Aplicando potenciais menores que 1,1 V, até por uma hora, não surgia o pico c_{III} (Fig. 3.4). Mycroft e colaboradores [20] registraram uma corrente semelhante ao pico c_{III} , próxima do potencial de 0,64 V. Empregando espectroscopia Raman concluíram que nesse processo participariam polissulfetos. As espécies de polissulfetos não foram identificadas. Contudo, foi sugerido que espécies simples estariam presentes, preferencialmente a uma mistura de espécies de polissulfetos [20].

Para determinar a influência do estado interfacial do eletrodo no processo envolvido em c_{III} , foram realizados os seguintes tratamentos na superfície:

- (i) polimento com lixa 600 e
- (ii) polimento com lixa 600 e ataque químico por 30 segundos numa solução HF/CH₃COOH/HNO₃ (1:1:2 em volume).

Fig. 3.5. Perfil potenciodinâmico da amostra Py-01 em $pH = 4,5$ após oxidação a potencial constante por 5 minutos: (—) $E = 1,25$ V e (---) $E = 1,0$ V. O detalhe da figura mostra os critérios empregados no cálculo das cargas. $pH = 4,5$; $E_i = E$; $E_f = -0,70$ V; $v = 20$ mV s⁻¹; $A = 7,4$ mm².

Concluído um dos tratamentos de superfície realizavam-se ensaios voltamétricos. Um dos experimentos consistia em aplicar uma perturbação potenciodinâmica no sentido positivo dos potenciais, e atingindo o potencial de 1,25 V mudava-se o sentido da varredura. Trechos dos perfis I/E obtidos, relacionados com a redução do óxido de ferro e do polissulfeto (pico c_I e c_{III} , respectivamente), podem ser vistos na Fig. 3.6. Comparando os dois voltamogramas da Fig. 3.6A, percebe-se que o tratamento de superfície (ii) acentua o pico c_{III} . Esses experimentos indicam, claramente, que o estado interfacial da pirita, resultante do tratamento químico, favorece a geração do polissulfeto durante o ensaio eletroquímico.

Fig. 3.6. Trechos dos voltamogramas do eletrodo Py-01 após a realização de diferentes tratamentos de superfície. (A): (—) lixa 600 e (---) lixa 600 e ataque químico por 30 segundos com $\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$ (1:1:2 em volume). (B): (—) depois de realizar o ataque químico, com $\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$, o eletrodo permaneceu na solução tampão até atingir o $E_{CA} \cong 0,35$ V. $\text{pH} = 4,5$; $E_i = E_{CA}$; $E_{\lambda a} = 1,25$ V; $v = 20$ mV s^{-1} ; $A = 7,4$ mm^2 .

Depois de ter efetuado os tratamentos de superfície (i) e (ii), e de mergulhar a amostra na solução de trabalho, constatou-se que o potencial a circuito aberto, E_{CA} , da pirita atacada quimicamente é maior do obtido com a superfície só polida mecanicamente. Para o FeS_2 lixado foi obtido $E_{CA} \cong 0,35$ V e para a superfície

atacada quimicamente o $E_{CA} \cong 0,80$ V; os E_{CA} foram medidos após um minuto dos eletrodos terem sido submergidos. O fato do potencial a circuito aberto ter ficado mais positivo, pelo tratamento (ii), é um indício de que as superfícies apresentam diferenças químicas entre si [9]. Ennaoui e colaboradores [58] empregaram a mesma solução de ataque sobre uma superfície de pirita sintética, e determinaram, por meio da espectroscopia de fotoelétrons, que após o tratamento químico a superfície da pirita ficava quase isenta de óxido de ferro. Pelos potenciais a circuito aberto medidos e pelas análises realizadas por Ennaoui e colaboradores [58], é válido supor que após o tratamento (ii), sobre o FeS_2 exista um filme constituído essencialmente por algum composto de enxofre. A corrente obtida quando se reduz o filme formado pelo tratamento (ii) é mostrada na Fig. 3.7. Nessa figura é observado um perfil de corrente com o formato de um degrau, assinalado por c_{III}' ; encontrando-se, o pico c_{III}' , no lugar onde ocorre a redução do polissulfeto e do óxido de ferro (veja as Figs. 3.1 e 3.6). O formato da curva é um indício de que o filme possui compostos de enxofre com vários valores de valência associado, possivelmente, a compostos interfaciais. Já sobre a superfície que foi polida mecanicamente (tratamento (i)), de forma simplificada, deve ter sobre ela $Fe(OH)_3$ e S. A presença do óxido de ferro e do enxofre elementar, formados pelo tratamento (i), é detectada nos picos c_I' e c_{II}' , respectivamente (veja a Fig. 3.1). Comparando as Figs. 3.1, 3.6 e 3.7 percebe-se que o óxido de ferro e o polissulfeto devem ter sido formados, principalmente, no processo anódico durante a varredura inicial.

Fig. 3.7. Voltamograma da amostra Py-01 em solução tampão de ácido acético-acetato ($pH = 4,5$). O eletrodo foi pré-tratado com $HF/CH_3COOH/HNO_3$ (1:1:2 em volume). $E_i = E_{CA}$; $E_{\lambda c} = -0,50$ V; $E_f = E_I = 0$; $v = 20$ mV s⁻¹; $A = 7,4$ mm².

Quando o eletrodo, que foi atacado quimicamente, é mergulhado na solução de trabalho verifica-se que o potencial a circuito aberto diminui com o passar do tempo. Decorriam-se aproximadamente 40 minutos para atingir o $E_{CA} \cong 0,35$ V. Sendo esse potencial o mesmo da superfície quando é lixada (tratamento (i)), pode-se concluir que a interface obtida pelo tratamento (i) é mais estável que a do tratamento (ii). Se a superfície do eletrodo submetido ao tratamento (ii), após ter ficado na solução por 40 minutos, ficou semelhante a aquela resultante do tratamento (i), é de se esperar que apresente o mesmo comportamento eletroquímico. A semelhança observada na redução, linha contínua na Fig. 3.6B e na Fig. 3.6A, confirma a idéia de que a superfície gerada pela reação entre o FeS_2 e o $HF/CH_3COOH/HNO_3$ (1:1:2) é instável.

Por meio dos ensaios empregados não é possível obter maiores informações sobre as espécies químicas envolvidas. Seria necessário empregar técnicas espectroscópicas para identificá-las. Entretanto, pelo momento, só é possível propor algumas suposições baseadas em informações indiretas. As propriedades físico-químicas dos polissulfetos dão indícios dos processos que ocorrem com a pirita após o ataque químico.

É sabido que nas condições experimentais empregadas os polissulfetos são metaestáveis [85,86], devido à velocidade relativamente baixa de decomposição

Dessa forma, a dissociação do polissulfeto foi observada, indiretamente, quando se acompanhava a diminuição do E_{CA} da pirita pré-tratada quimicamente. Portanto, o filme formado pelo tratamento (ii) possui, provavelmente, em sua composição S_x^{2-} . Por este motivo, a corrente do pico c_{III} foi mais pronunciado na amostra tratada com a solução de ataque. Tal efeito seria causado pela presença do filme de S_x^{2-} que atuaria como um germe de crescimento. Resultando no aumento do comprimento da cadeia do polissulfeto. Isto ocorreria de forma mais intensa em potenciais acima de 1,1 V. O crescimento da cadeia do polissulfeto, também, pode ocorrer devido à reação química com o enxofre formado durante o experimento [86]

A dissolução dos polissulfetos gerados durante os ensaios deve ter sido muito pequena ou inexistente, já que não se observou, em nenhum momento, a cor amarelada característica da presença de polissulfetos em solução [86]. Mycroft e colaboradores [20], em seu trabalho, não identificaram as espécies de polissulfetos formadas durante a oxidação eletroquímica da pirita, entretanto, obtiveram intensos estiramentos Raman característicos de muitos polissulfetos inorgânicos. Além disto, Murowchick e Barnes são favoráveis à idéia de que podem ocorrer interações eletrostáticas entre polissulfetos e superfícies cristalinas em crescimento [86]. Tudo isto faz pensar que as cadeias de polissulfetos estejam associadas ao ferro presente no óxido em formação

A espécie do polissulfeto, o $\text{Fe}_2(\text{S}_x)_3$ ou outro composto semelhante, seria eletrotransformada no pico c_{III} . Como foi visto anteriormente, nessa região de potenciais é improvável a redução do Fe(III) , S_2^{2-} e FeS_2 . Levando isto em consideração, a redução do composto pode ser representada da seguinte forma

A redução do dissulfeto produzido na reação (3.11) acontece no pico c_{II} , reação (3.1), gerando espécies sulfetadas. De forma simplificada a reação seria

Na Fig. 3.5 observa-se que a relação entre as cargas dos picos c_{II} e c_I , $Q_{c_{II}}/Q_{c_I}$, aumenta sensivelmente com a presença do pico c_{III} . Poder-se-ia pensar que o aumento de $Q_{c_{II}}/Q_{c_I}$ se deve à maior quantidade de enxofre formado na anodização, reação (3.4). Será mostrado mais adiante, item 3.2.2., que nessa região de potenciais a reação (3.5) prevalece sobre a reação (3.4), e o sulfato formado no ensaio não é passível de redução nas condições experimentais empregadas. Portanto, o aumento de $Q_{c_{II}}/Q_{c_I}$ deve-se à maior quantidade de dissulfeto proveniente da reação (3.11). Sendo assim, basicamente, a diferença entre as cargas do pico c_{II} dos dois ensaios, $(Q_{c_{II}} - q_{c_{II}})$, é devida à reação (3.12). Como a reação (3.12) depende da quantidade de reagente formado na reação (3.11) e considerando correta a estequiometria das duas reações, pode-se escrever a

seguinte relação: $[(Q_{cII} - q_{cII})/Q_{cI}] = 3x/(3x-6)$. Com as cargas obtidas, Fig. 3.5, foi calculado o valor de $x = (2,28 \pm 0,05)$. Substituindo o valor de x na equação da reação (3.11), obtém-se a provável composição do polissulfeto e o número de elétrons envolvidos; $Fe_2S_{(6,8 \pm 0,2)}$ e $(0,8 \pm 0,2) e^-$. Pelos resultados obtidos, pode-se considerar que a composição do polissulfeto de ferro(III) é $\sim Fe_2S_7$, e que um mol de elétrons participem na redução de um mol do polissulfeto. Na revisão bibliográfica realizada, nada foi encontrado sobre a síntese do composto Fe_2S_7 . Já a existência de compostos contendo íons sulfeto e ferro(III), como o Fe_2S_3 , repetidamente tem sido confirmada e com menos frequência negada [87]. Encontram-se relatos da obtenção de sulfetos de ferro(III) a partir de um precipitado fresco de hidróxido férrico, que reagiria com íons sulfeto a 25 °C [87]. Curiosamente, esse processo é semelhante ao considerado na reação (3.10). Por outro lado, Mycroft e colaboradores [20] sugerem que a reação presente na região ativa de oxidação e redução dos polissulfetos se processaria com a transferência de um único elétron. Esta informação concorda com as evidências apresentadas, que a reação (3.11) envolveria um elétron.

Na natureza o ferro pode ser encontrado na forma de sulfetos, óxidos, silicatos e carbonatos. O carbonato de ferro, siderita, pode originar-se da reação entre as diferentes formas de óxidos de ferro com o CO_2 [81]

Para os eletrodos $Fe_2O_3/FeCO_3/H^+/CO_2$ e $Fe_3O_4/FeCO_3/H^+/CO_2$ os potenciais de equilíbrio são iguais a -0,19 V e -0,26 V, respectivamente, considerando uma pressão parcial de CO_2 de $10^{-3,5}$ atm que é a pressão deste gás na atmosfera terrestre. Os potenciais calculados correspondem à região do pico c_{II} (Fig. 3.2). Portanto, há a possibilidade de ter-se formado $FeCO_3$ a partir do CO_2 , eventualmente, dissolvido na solução em contato com óxidos de ferro presentes no eletrodo

Para verificar se é possível detectar a formação de FeCO_3 , nas condições experimentais empregadas, realizaram-se vários experimentos. Basicamente, empregou-se a solução de trabalho em três condições experimentais distintas:

- (i) desaerada com nitrogênio, como se efetuava normalmente,
- (ii) previamente aquecida até a ebulição sendo resfriada borbulhando-se N_2 e
- (iii) saturada com CO_2 .

Os voltamogramas se iniciavam no sentido dos potenciais positivos para formar o óxido de ferro, gerando, dessa forma, o reagente necessário nas reações (3.13) e (3.14). Invertia-se a varredura no potencial de 0,80 V, propiciando a reação de redução entre o óxido de ferro presente e o dióxido de carbono. A curva I/E da Fig. 3.2 corresponde à solução nas condições (i), e a Fig. 3.8 nas condições (ii) e (iii). Comparando os picos de corrente c_{II} , Fig. 3.2 e 3.8, não se observa nenhuma mudança na região do pico de corrente c_{II} que possa ser atribuída à formação de carbonato de ferro, reação (3.13) e (3.14). Desta forma, é razoável não levar em consideração a formação do carbonato de ferro nas condições experimentais deste trabalho.

Fig. 3.8. Região da curva I/E entre os potenciais 0,10 V e -0,45 V para diferentes condições de trabalho: (—) solução de trabalho previamente aquecida até a ebulição sendo resfriada com N_2 e (---) saturada com CO_2 . Em destaque o perfil potenciodinâmico entre -0,05 V e 0,10 V. Amostra Py-01; pH = 4,5; $E_i = E_{CA}$; $E_{\lambda a} = 0,80$ V; $E_{\lambda c} = -0,45$ V; $E_f = -0,15$ V; $v = 20$ mV s⁻¹; $A = 8,8$ mm².

A Fig. 3.8 apresenta um detalhe do ramo catódico da curva potenciodinâmica entre os potenciais de 0 e 0,1 V. Próximo de 0,07 V há um pequeno pico de corrente, designado de c_{IV} . Nessa região de potenciais Hamilton e Woods [7] que trabalharam no mesmo meio não observaram o pico de corrente assinalado. Outros autores [15,55] que empregaram soluções de ácido perclórico, com pH variando entre 0 e 3,5, detectaram um pico de corrente semelhante ao c_{IV} . Mishra e Osseo-Asare [55] atribuíram que essa corrente está associada com a eletroadsorção do hidrogênio sobre o filme de óxido presente na pirita

O pico c_{IV} está sobreposto ao da redução do FeS_2 , pico c_{II} (Fig. 3.3). Por este motivo, é muito difícil a detecção da corrente nas condições experimentais empregadas. Isto explicaria porque Hamilton e Woods [7] não observaram o pico de corrente c_{IV} . De fato, Mishra e Osseo-Asare [55] mostraram que, com o aumento do pH, maior é a sobreposição das correntes de adsorção do H^+ e a de redução da superfície, tornando-se o pico de corrente, atribuído à reação (3.15), pouco definido em $\text{pH} = 3,5$.

Entre os ensaios feito com a solução (i) e (ii) não houve diferenças, nem qualitativas nem quantitativas, em relação às curvas I/E. Porém, o pico c_{IV} na solução saturada com CO_2 (solução (iii)) a corrente chegava a ser 8% maior que a resultante com as outras soluções (Fig. 3.8). Para explicar esse efeito pode ser elaborada uma suposição respaldada, somente, na intuição química. Na solução o gás geraria ácido carbônico. O equilíbrio resultante na interface do eletrodo seria alterado pelos prótons presentes no óxido. Resultando no deslocamento do equilíbrio e a liberação de sítios de óxido. Dessa forma, o aumento da concentração de $\text{Fe}_x\text{S}_2\text{O}_y$ (reação (3.15)) na solução saturada com CO_2 seria o fenômeno responsável pelo efeito mais pronunciado na corrente c_{IV} (Fig. 3.8).

3.2.2. A Influência do Potencial de Corte Anódico na Formação de S, SO_4^{2-} e $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Para quantificar a influência do $E_{\lambda a}$ na oxidação do FeS_2 , foi necessário contornar algumas dificuldades inerentes à complexidade do sistema em estudo. A primeira complicação está relacionada com o formato exponencial da corrente a_I (Fig. 3.2). A falta de picos na corrente anódica torna impossível a obtenção direta das cargas para cada reação participante (reações (3.4), (3.5), (3.6), e reações (3.11) e (3.15) invertidas). Contudo, como poderá ser visto mais adiante, empregando as cargas de redução foi possível separar as cargas de cada uma das reações anódicas.

Para realizar as avaliações indiretas das quantidades oxidadas é necessário conhecer a estequiometria das reações envolvidas e, de preferência, a composição química dos reagentes e dos produtos participantes.

Como foi mencionado no item anterior, entre as várias reações que fazem parte na eletrotransformação do FeS_2 , alguns dos compostos químicos não são conhecidos com exatidão; em especial, a composição do óxido de ferro e do polissulfeto.

Os óxidos gerados possuem, provavelmente, várias valências de ferro e diferentes graus de hidratação. A título de simplificação no filme de óxi-hidróxido de ferro só foi considerado o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Onde a carga de redução do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado ao ar e gerado eletroquimicamente é dada pela integração da corrente c_I' e c_I , respectivamente.

Na determinação das cargas dos picos catódicos foi admitido que a redução do hidróxido de ferro completar-se-ia no potencial de 0,05 V. Essa suposição é baseada na análise dos voltamogramas obtidos com diferentes $E_{\lambda a}$. Na maior parte dos ensaios quando $E \cong 0,05 \text{ V}$ a corrente de redução atingia um ponto de mínimo. Por esse motivo, o potencial de 0,05 V foi considerado o limite entre os processos de redução dos picos de corrente c_I' e c_{II}' (Fig. 3.1), e c_I e c_{II} (Fig. 3.2).

No caso da reação de formação do polissulfeto de ferro (reação (3.11) invertida) a situação é mais delicada, pois há dúvidas sobre a existência do Fe_2S_7 . É importante lembrar, que no potencial de 1,25 V forma-se mais intensamente o polissulfeto. Sendo razoável, portanto, desconsiderar a presença do Fe_2S_7 , ou de outra espécie de polissulfeto, pois nos ensaios efetuados o $E_{\lambda a}$ não ultrapassou o valor de 1,05 V.

A última complicação, a ser contornada, é que a corrente c_{IV} é pouco definida, Fig. 3.8, o que dificulta a quantificação da reação (3.15). Além disto, a carga da corrente c_{IV} , $Q_{c_{IV}}$, é muito pequena quando comparada com as outras cargas. Isto é devido a ser favorecida a reação de desprotonização da superfície, reação (3.15) invertida, no pH de 4,5. Sendo assim, achou-se conveniente desprezar $Q_{c_{IV}}$, o que, certamente, não deve resultar em grandes erros nos cálculos realizados.

Após as considerações iniciais apresentadas, a seguir, discute-se a metodologia empregada para quantificar a influência do $E_{\lambda a}$ na formação do $Fe(OH)_3$, S e SO_4^{2-} .

Já foi comentado que durante o polimento se forma $Fe(OH)_3$ e S, sendo possível reduzi-los nos picos de corrente c_I' e c_{II}' , respectivamente. Além da redução do enxofre elementar na corrente c_{II}' ocorre a reação de decomposição do FeS_2 , gerando H_2S e até H_2 . Sendo assim, para conhecer a quantidade formada de hidróxido de ferro durante o ensaio eletroquímico, é necessário descontar da carga do pico de corrente c_I a carga do pico de corrente de c_I' . Pelo mesmo motivo, para conhecer a quantidade produzida de enxofre durante a varredura de potenciais, desconta-se da carga do pico de corrente de c_{II} a carga do pico de corrente de c_{II}' . Portanto, todos os valores de Q_{c_I} e $Q_{c_{II}}$ apresentados neste trabalho foram corrigidos.

A Fig. 3.9 mostra que a razão entre a carga anódica de a_I e a carga catódica total ($Q_c = Q_{c_I} + Q_{c_{II}}$) é maior do que a unidade para todos os valores de potencial de inversão estudados. Isto se deve a não ter-se reduzido o SO_4^{2-} a H_2S ou HS^- , formado na varredura anódica. A redução do sulfato é termodinamicamente possível, mas possui uma velocidade muito baixa nos potenciais estudados [7].

A carga do pico c_I (Q_{c_I}) é uma medida associada com a quantidade de $Fe(OH)_3$ formado eletroquimicamente na reação (3.6). A influência do $E_{\lambda a}$ na formação do $Fe(OH)_3$ pode ser vista na Fig. 3.10. Para o potencial de corte anódico de 1,05 V o filme é reduzido passando uma carga de $(2,9 \pm 0,2)$ mC cm⁻². Essa carga corresponde no máximo a quatro monocamadas de hidróxido de ferro [12].

Fig. 3.9. Variação de Q_a/Q_c com o potencial de corte anódico para a pirita Py-01.

Fig. 3.10. Variação das cargas de redução do $Fe(OH)_3$ com o potencial de corte anódico para a pirita Py-01.

Ao pico c_{II} corresponde uma carga, Q_{cII} , que está relacionada com as quantidades de S formado durante a varredura anódica pela reação (3.4). A carga anódica, Q_a , é devida à soma das cargas das reações (3.4), (3.5) e (3.6). Sendo assim, quando se subtrai Q_a de Q_c obtém-se um valor que está vinculado com as quantidades de SO_4^{2-} produzidas na reação (3.5). Com os valores de Q_{cII} e $Q_a - Q_c$

é possível calcular o número de moles de FeS_2 oxidados na reação (3.4) e (3.5), respectivamente, e a sua relação com o potencial de corte anódico.

A Fig. 3.11 apresenta a variação do número de moles oxidados de FeS_2 , nas reações (3.4) e (3.5), em relação ao potencial de corte anódico. Observa-se que o número de moles de pirita oxidados aumenta com o aumento do potencial de corte anódico, $E_{\lambda a}$, e que até aproximadamente no potencial de 0,85 V o enxofre é o produto predominante. Acima desse potencial a oxidação da amostra de pirita forma mais intensamente sulfato.

Fig. 3.11. Número de moles oxidados de FeS_2 , do exemplar Py-01, formando (□) S e (○) SO_4^{2-} .

3.2.3. A Influência da Luz no Comportamento Interfacial do FeS_2

Para estudar o comportamento fotoeletroquímico da pirita empregou-se uma luz branca, de 100 mW cm^{-2} , proveniente de uma lâmpada de tungstênio.

A Fig. 3.12 compara o voltamograma típico da pirita, em pH de 4,5, obtido no escuro e sob luz.

Fig. 3.12. Perfil potenciodinâmico da pirita Py-01 no escuro (—) e na presença de luz (---). pH = 4,5; $E_i = E_{CA}$; $E_{\lambda a} = 1,25$ V; $E_{\lambda c} = -0,50$ V; $E_f = E_I = 0$; $v = 20$ mV s⁻¹; $A = 7,4$ mm².

Verifica-se na Fig. 3.12 que a corrente anódica, a_I , obtida na primeira varredura permanece inalterada. Mas, nas subseqüentes varreduras de potenciais há o surgimento de uma fotocorrente. O efeito da luz é observado, principalmente, no pico de corrente c_I que diminui sob iluminação.

Foram registradas várias curvas I/E que foram obtidas iluminando o eletrodo em diferentes intervalos de potenciais. Num dos ensaios, após inverter a primeira varredura de potenciais, iluminava-se a célula eletroquímica na região do domínio de potenciais do pico de corrente c_I . Comparados os perfis potenciodinâmicos desses ensaios, com os realizados no escuro, não foram detectadas mudanças significativas na corrente c_I . Efeito semelhante ao decréscimo

da corrente c_l apresentado na Fig. 3.12, foi obtido iluminando a superfície na primeira varredura de potenciais entre os potenciais de 0,6 V e 1,0 V. Foi visto no item 3.2.1., que nessa região de potenciais ocorrem várias reações de oxidação do FeS_2 (reações (3.4), (3.5), (3.6), e reações (3.15) e (3.11) invertidas). Onde os produtos formados sobre a superfície são S e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, além desses produtos, parte do óxido de ferro encontra-se protonado, $\text{Fe}_x\text{S}_2\text{O}_y\text{H}$, e sobre o eletrodo há um polissulfeto de ferro, pressumivelmente $\sim\text{Fe}_2\text{S}_7$. Porém, no pH de 4,5 a eletroadsorção do H^+ deve ser muito pequena, e em $0,6 \text{ V} \leq E \leq 1,0 \text{ V}$ a formação potenciodinâmica do polissulfeto é muito lenta. Portanto, a luz incidiu numa superfície contendo, basicamente, FeS_2 , S e $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Levando em consideração que a quantidade produzida de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $n_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$, e de enxofre elementar, n_s , são proporcionais a Q_{c_l} e a $Q_{c_{II}}$, respectivamente. E que, por sua vez, a diferença $Q_a - (Q_{c_l} + Q_{c_{II}})$ está relacionada com a quantidade formada de SO_4^{2-} , $n_{\text{SO}_4^{2-}}$, no processo anódico. É possível, a partir da análise da Fig. 3.12, constatar que:

- (i) $n_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ obtido com luz é menor ao gerado no escuro - sendo sensível à luz durante a varredura de potenciais positivos entre 0,6 V e 1,0 V -;
- (ii) n_s formado com luz permanece semelhante ao produzido no escuro e
- (iii) $n_{\text{SO}_4^{2-}}$ obtido com luz é maior ao gerado no escuro.

Das observações feitas percebe-se que a luz promove uma fotooxidação seletiva da superfície do FeS_2 . Tendo sido estimulada com maior intensidade a reação de formação do íon sulfato, desestimulada a reação de geração do hidróxido de ferro e permanecendo inalterada a produção do enxofre. Dessa forma, os resultados indicam que a cinética do processo de oxidação ferro(II) a ferro(III) não deve ocorrer de forma consecutiva às reações de formação do S e do SO_4^{2-} . Pode-se achar que esta afirmação entra em choque com as reações de oxidação apresentadas anteriormente, nas quais considerou-se que formar-se-ia Fe^{2+} numa primeira etapa, reações (3.4) e (3.5), e subsequentemente seria gerado o hidróxido de ferro, reação (3.6). A contradição é aparente, pois, as equações escritas são representações globais dos processos de oxidação do FeS_2 , propostas sob uma abordagem termodinâmica. Indicando, portanto, a estabilidade dos compostos químicos considerados, sem possuir nenhum compromisso com a cinética das reações.

É de se esperar que o polimento mecânico tenha destruído parte da estrutura cristalina, próxima da superfície, do eletrodo. Além disto, foi formado ao ar um filme composto, basicamente, de enxofre e de óxi-hidróxido de ferro. Com a finalidade de dissolver a interface resultante do pré-tratamento, o eletrodo foi submergido por 30 segundos em $\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$ (1:1:2 em volume). A Fig. 3.13 mostra o voltamograma e o fotovoltamograma da pirita depois do ataque químico.

Fig. 3.13. Voltamograma (—) e fotovoltamograma (---), da amostra Py-01, previamente pré-tratada com $\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$. $\text{pH} = 4,5$; $E_i = E_{\text{CA}}$; $E_{\lambda a} = 1,25 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,50 \text{ V}$; $E_f = E_l = 0$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 7,4 \text{ mm}^2$.

São verificadas várias diferenças quando comparados os perfis potenciodinâmicos das Figs. 3.12 e 3.13. Uma das observações é que a corrente c_{III} da Fig. 3.13 é, sensivelmente, maior do que a corrente registrada com a superfície que foi somente polida mecanicamente (Fig. 3.12). A relação causa/efeito do tratamento superficial com os possíveis processos do pico c_{III} - reação (3.11) - foram discutidos anteriormente (seção 3.2.1.).

Outra diferença constatada, na comparação das Figs. 3.12 e 3.13, é que a interface resultante do tratamento químico gerou as fotocorrentes a_I e c_{II} ; fenômeno drasticamente reduzido, quase inexistente, na superfície que fora somente lixada. O efeito mais pronunciado da luz sobre a superfície de pirita tratada com $HF/CH_3COOH/HNO_3$, foi observado pela primeira vez por Ennaoui e colaboradores [58]. Os autores detectaram, por meio de técnicas espectroscópicas, que a solução de ataque químico remove o óxido existente na superfície do eletrodo. É bom lembrar que as soluções de ataque químico são bastante empregadas para obter superfícies mais planas, ou para revelar as imperfeições cristalinas das amostras. Por tanto, fica a dúvida se a resposta fotoeletroquímica mais acentuada, na interface resultante da dissolução química, é somente devida à retirada do óxido de ferro. Na tentativa de elucidar essa questão foram realizados diferentes pré-tratamentos. Os pré-tratamentos consistiam em aplicar o potencial de 1,25 V, por diferentes tempos, em superfícies que foram:

- (i) somente polidas, com lixa 600, e
- (ii) lixadas e dissolvidas quimicamente por 30 segundos numa solução $HF/CH_3COOH/HNO_3$ (1:1:2 em volume).

Faltando um minuto para completar a anodização iluminava-se a amostra e, decorrido o último minuto, media-se a corrente, I_L . Com o mesmo procedimento, porém, sem iluminar a interface da pirita, determinava-se a corrente anódica, I_E . O quociente da corrente anódica com luz e escura, I_L/I_E , obtidos nesses ensaios são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Valores da relação corrente com luz e no escuro, I_L/I_E , para diferentes pré-tratamentos seguida de uma anodização em 1,25 V por um tempo t .

$t/$ minuto	I_L/I_E (*)	
	Lixa 600	Lixa 600 e ataque químico
5	$1,11 \pm 0,05$	$1,14 \pm 0,05$
10	$1,09 \pm 0,05$	$1,15 \pm 0,05$
30	$1,11 \pm 0,05$	$1,09 \pm 0,05$

(*) A amostra foi iluminada no penúltimo minuto da anodização e foi registrado I_L no último minuto do ensaio.

Dos dados obtidos dá para constatar que, de uma forma geral, as correntes I_L são da ordem de 10 % maior que a corrente I_E . Um valor semelhante foi obtido no ensaio potenciodinâmico, Fig. 3.13, $I_L/I_E = 1,17 \pm 0,05$. Estes resultados evidenciam que a fotocorrente do pico a_I , Figs. 3.12 e 3.13, não é devida unicamente à ausência do óxido. Pois, a permanência no potencial de 1,25 V forma, inevitavelmente, óxido de ferro sobre a pirita.

Além do óxido de ferro, oxida-se eletroquimicamente o dissulfeto do FeS_2 produzindo enxofre elementar, polissulfeto e o íon sulfato. Cabe lembrar, que a formação do polissulfeto ocorre mais intensamente a potenciais acima de 1,1 V. Foi descrita, no item 3.2.1., a possibilidade de que a solução de ataque, $HF/CH_3COOH/HNO_3$, reage com a pirita formando espécies S_x^{2-} . O S_x^{2-} participaria como um germe de formação do $\sim Fe_2S_7$, ou de algum outro composto semelhante. Portanto, é provável que os fotoefeitos se originam pela interação da luz com uma interface que possui o polissulfeto, associado, provavelmente, ao ferro(III). Para verificar está hipótese foi realizado um experimento dividido em três etapas. Inicialmente foi feito o pré-tratamento mecânico e químico da amostra. Após isto, deixou-se mergulhado o eletrodo na solução de trabalho, no escuro, até que atingisse o potencial a circuito aberto de $\sim 0,35$ V; potencial a circuito aberto da pirita quando é, somente, lixada. Finalmente, efetuava-se a varredura de potenciais até o

potencial de 1,25 V, e invertia-se imediatamente a varredura de potenciais. Os ensaios potenciodinâmicos eram feitos iluminando o eletrodo e no escuro, Fig. 3.14. Desses ensaios verifica-se que $I_L/I_E = 1,11 \pm 0,05$, valor da mesma ordem de grandeza dos ensaios anteriores (Tabela 3.2 e Fig. 3.13). Além disso, na Fig. 3.14, o pico de corrente c_{III} é quase imperceptível (compare-se com o da Fig. 3.6). Estes resultados mostram que as espécies S_x^{2-} acabaram decompondo quando o eletrodo foi mantido a circuito aberto. Portanto, o mesmo efeito fotoeletroquímico da corrente a_I continua sendo observado, numa interface que não possui quantidades detectáveis de polissulfetos, pico c_{III} . Ficando, dessa forma, refutada a hipótese de que a presença do polissulfeto seria a única causa dos fotoefeitos apresentados.

Fig. 3.14. Voltamograma (—) e fotovoltamograma (---), da amostra Py-01, previamente pré-tratada com HF/CH₃COOH/HNO₃. pH = 4,5; $E_j = E_{CA}$; $E_{\lambda a} = 1,25$ V; $E_{\lambda c} = -0,50$ V; $E_f = E_{j=0}$; $v = 20$ mV s⁻¹; $A = 7,4$ mm².

A dissolução do FeS₂ gera mudanças na relação S/Fe da superfície [21]. As mudanças da estequiometria devem ocorrer, inicialmente, em locais onde há defeitos da rede cristalina. Portanto, só resta como conclusão geral que, a dissolução (química ou eletroquímica) fotossensibiliza a pirita por produzir mudanças na estequiometria interfacial e/ou pelo aniquilamento dos defeitos da rede cristalina. De fato, a estequiometria tem um papel determinante nas propriedades eletrônicas

da pirita [79,88]; por exemplo, amostras de pirita sintética deficientes de enxofre, da ordem de 7,5 %, tem-se mostrado promissoras para o uso de coletores solares [79]. Por outro lado, foi sugerido que defeitos na rede cristalina [89] e estados superficiais [90], presentes em piritas sintéticas, desfavorecem a ocorrência de fotoefeitos.

3.2.4. A Influência das Propriedades Semicondutoras no Comportamento Interfacial do FeS_2

O aspecto dos fotovoltamogramas apresentados, Figs. 3.12, 3.13 e 3.14, são característicos de um semicondutor do tipo n. Dessa forma, pelo fato da amostra ser um semicondutor, é importante determinar a concentração de portadores e o potencial de bandas planas. Há um maior interesse, nesta seção, no potencial de bandas planas, por ser um critério útil na determinação da estabilidade da interface semicondutor/eletrólito. A concentração de portadores e o potencial de bandas planas podem ser obtidos a partir de medidas da capacitância elétrica em vários potenciais. Os valores das capacitâncias experimentais são apresentados num gráfico tipo Mott-Schottky, Fig. 3.15.

Fig. 3.15. *Influência do potencial no recíproco do quadrado da capacitância elétrica da interface Py-01/eletrólito (pH = 4,5).*

Cada capacitância elétrica, apresentada na Fig. 3.15, é resultado da média de quatro ensaios. Os ensaios realizados consistiam em mudar o potencial a circuito aberto, da pirita recém lixada, até o potencial E e realizar, finalmente, a medida da capacitância. No tratamento dos dados foi necessário fazer várias suposições de ordem teórica. Em vários trabalhos [91,92] aparecem, mesmo não sendo originais, as considerações modelísticas empregadas como um preâmbulo na discussão dos dados. Da mesma forma, achou-se recomendável inclui-las neste trabalho, já que esclarecem como se distribui o potencial na interface semiconductor/eletrolito.

Inicialmente, admite-se que o potencial elétrico através da interface, $\Delta\phi$, é formado por três contribuições

$$\Delta\phi = \Delta\phi_d + \Delta\phi_H + \Delta\phi_{sc} \quad \{3.9\}$$

que correspondem ao potencial através da dupla camada elétrica difusa, $\Delta\phi_d$, através da dupla camada elétrica compacta ou camada de Helmholtz, $\Delta\phi_H$, e através da região de carga espacial do semiconductor, $\Delta\phi_{sc}$. De forma análoga ao potencial interfacial, a capacitância elétrica interfacial, C, pode ser dividida em três capacitâncias em série

$$1/C = 1/C_d + 1/C_H + 1/C_{sc} \quad \{3.10\}$$

sendo C_d , C_H e C_{sc} a capacitância da camada difusa, da camada de Helmholtz e da camada da carga espacial, respectivamente. O recíproco da capacitância total pode ser representada, também, por

$$1/C = d\Delta\phi_d/dQ + d\Delta\phi_H/dQ + d\Delta\phi_{sc}/dQ \quad \{3.11\}$$

onde Q é a carga do eletrodo. Com a equação de Poisson podem calcular-se $\Delta\phi_d$ e $\Delta\phi_{sc}$.

O valor de $\Delta\phi_d$ foi estimado considerando, de forma grosseira, uma concentração iônica 1 M para os cátions e ânions da solução de trabalho. Como o potencial da camada difusa, avaliado, apresentou um valor desprezível o quociente $1/C_d$ pode ser desconsiderado. É sabido que, de uma forma geral para os semicondutores, a variação do potencial do eletrodo causa, principalmente, mudanças no potencial através da região da carga espacial [93-95]. Dessa forma, a capacitância total do eletrodo é essencialmente determinada pelas mudanças da capacitância da carga espacial

$$1/C \cong 1/C_{sc} \quad \{3.12\}$$

Como foi mencionado anteriormente, a capacitância da carga espacial, C_{sc} , pode ser calculada a partir da equação de Poisson [94,95]. Considerando que a carga espacial para um semicondutor do tipo n é, basicamente, gerada pela diminuição dos elétrons presentes na região da carga espacial. Sendo assim, a variação da capacitância com o potencial apresenta uma forma simplificada conhecida como equação de Mott-Schottky

$$C_{sc} = (\varepsilon \varepsilon_0 e n_0/2)^{1/2} (\Delta\phi_{sc} - kT/e)^{-1/2} \quad \{3.13\}$$

onde $\varepsilon \varepsilon_0$ é o produto da constante dielétrica relativa do semicondutor com a permissividade no vácuo, n_0 a concentração de portadores, e os demais símbolos tem o significado usual em físico-química. Admitindo que o potencial E aplicado só promove uma queda do potencial $\Delta\phi_{sc}$, pode ser escrita a seguinte relação

$$\Delta\phi_{sc} = E - E_{bp} \quad \{3.14\}$$

sendo E_{bp} o potencial de bandas planas, que no caso de E ser igual a E_{bp} o $\Delta\phi_{sc}$ é zero.

Considerando válidas as últimas três suposições, Eqs. {3.12}, {3.13} e {3.14}, resulta a expressão

$$C^{-2} = (2/\varepsilon \varepsilon_0 e n_0)(E - E_{bp} - kT/e) \quad \{3.15\}$$

Portanto, a linearidade da curva da Fig. 3.15 confirma a validade da Eq. {3.15} e, conseqüentemente, as suposições feitas:

- (i) a capacidade da carga espacial é pequena comparada com a capacidade de Helmholtz, no intervalo de potenciais da Fig. 3.15 - o que faz válida a suposição de que $1/C_H$ podia ser desprezada -
- (ii) e que as variações do potencial mudam, somente, o valor de $\Delta\phi_{SC}$, ou seja, a Eq. {3.14} é válida.

O declive da curva de Mott-Schotky na Fig. 3.15, é uma evidência que a concentração de portadores majoritários, na amostra, é de elétrons. A partir do coeficiente angular experimental, dC^{-2}/dE , é possível calcular a concentração de portadores; $n_0 = (2/\epsilon \epsilon_0 e)(dC^{-2}/dE)^{-1}$. Com o valor experimental de $dC^{-2}/dE = 0,171 \text{ cm}^4 \mu\text{F}^{-2} \text{ V}^{-1}$, da carga elétrica do elétron ($e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), da constante dielétrica relativa para a pirita de 10,9 [96] e da constante dielétrica no vácuo ($\epsilon \epsilon_0 = 10,9 \times 8,85 \times 10^{-14} \text{ F V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) obtém-se $n_0 \cong 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. A concentração de portadores pode ser proveniente dos elétrons do material base FeS_2 (condutividade intrínseca) e dos elétrons das impurezas presentes (condutividade extrínseca). Nos semicondutores extrínsecos, além dos dopantes doadores, desvios na estequiometria e defeitos na rede cristalina podem fornecer portadores de corrente. Essa discussão será desenvolvida mais adiante, quando for apresentado o estudo comparativo de várias amostras de pirita (seção 3.4.5.). Mas, pode adiantar-se que a ordem de grandeza de n_0 está dentro dos valores encontrados em semicondutores extrínsecos, confirmando-se, mais uma vez, as suposições feitas sobre o comportamento do potencial na interface semicondutor/eletrólito.

Pela Eq. {3.15} quando $1/C^2 = 0$ pode ser obtido o potencial de bandas planas; $E_{bp} = E - kT/e$. Dessa forma, extrapolando a reta da Fig. 3.15 chegou-se ao resultado de $E_{bp} = -0.33 \text{ V}$.

O valor do potencial de bandas planas possibilita o cálculo da energia do nível de Fermi do semicondutor, U_F , em relação à energia do elétron no vácuo [97]; $U_F = -(E_{bp}/V + 4,7) \text{ eV} = -4,37 \text{ eV}$.

Admitindo que a separação entre o nível de Fermi e a banda de condução seja de $\sim 0,1 \text{ eV}$, valor muito comum nos semicondutores do tipo n, consegue-se estimar a energia da banda de condução, $U_{bc} = -4,27 \text{ eV}$.

Sabendo que a energia da banda proibida para a pirita é de aproximadamente 0,95 eV [98], calcula-se a energia da banda de valência; $U_{bv} = -5,22$ eV.

Com os valores de U_F , U_{bc} e U_{bv} foi construído o diagrama de energia da amostra (Fig. 3.16).

Fig. 3.16. Diagrama do nível de energia da interface semicondutor Py-01/eletrólito ($pH = 4,5$), e os níveis de energia termodinâmicos de várias reações.

Vários autores [99-102] tem demonstrado a importância dos diagramas de energia, e desenvolvido critérios, para prever a estabilidade de materiais semicondutores. Essencialmente, o critério consiste em comparar o nível de energia de uma provável reação eletroquímica, U_T , com os valores de U_{bc} e U_{bv} de um semicondutor. Quando $U_{bc} \leq U_T \leq U_{bv}$ a reação é possível de ocorrer, sendo U_T calculado a partir do potencial nernstiano; $U_T = (E_T/V + 4,7)$ eV. Cabe ressaltar, que esta abordagem é bastante simplificada [94], porque admite que o nível de energia da espécie oxidante e redutora da reação é o mesmo. Consideração que não leva em conta, por exemplo, que as interações entre a solução e as diferentes espécies iônicas de uma reação não são iguais. Entretanto, para desenvolver uma discussão qualitativa, sob o ponto de vista termodinâmico, é bastante satisfatório o emprego de U_T [94,99-102]. Nesse sentido, a Fig. 3.16 mostra a região da banda proibida do semicondutor Py-01 e os níveis de energia de várias reações.

Observa-se na Fig. 3.16 que U_T da reação de evolução de oxigênio fica bem abaixo de U_{bV} . Portanto, a previsão termodinâmica é de que a reação não é viável. Realmente, durante os ensaios potenciodinâmicos realizados, não foi observado o aparecimento de bolhas de gás no pico de corrente a_I (Fig. 3.2). Por outro lado, percebe-se na Fig. 3.16 que a reação de redução da pirita, reação (3.1), pode vir a ser realizada; pois, o valor de U_T da reação (3.1) encontra-se dentro dos limites de U_{bC} e U_{bV} . Possibilidade que foi confirmada nos picos c_{II}' e c_{II} dos voltamogramas das Figs. 3.1 e 3.2. Mas, no diagrama de energia constata-se que a circuito aberto não é possível que aconteça, simultaneamente, a reação de redução do FeS_2 e a reação de oxidação da água. Sem a aplicação de um potencial, podem ocorrer as reações de oxidação (3.4), (3.5) e (3.6) acompanhadas com a reação de redução do íon hidrogênio e/ou com a reação (3.1). As reações anódicas (3.4) e (3.5) e a reação catódica (3.1) competiriam pelo mesmo reagente, o FeS_2 . O que leva a pensar que, em vez da reação (3.1), a redução do íon hidrogênio deve ser a reação catódica que complementa os pares redox. Provavelmente, as reações anódicas e catódicas ocorreriam em algumas áreas da superfície formando-se, assim, micropilhas.

O potencial a circuito aberto é resultado da soma dos potenciais, tendo em conta o sinal é a cinética, das reações individuais que compõem o processo. Dependendo da cinética das reações, a reação total pode estar sob controle catódico, anódico, misto ou sob controle ôhmico. Nesse sentido, uma evidência experimental de que o controle do processo deve ser anódico, é a proximidade que há entre o potencial a circuito aberto da amostra, $E_{CA} \cong 0,35 \text{ V}$, com os potenciais de equilíbrio das reações (3.4) e (3.5).

Levando em consideração que a amostra é um semicondutor do tipo n, espera-se que a concentração de equilíbrio dos portadores minoritários, buracos h^+ , seja muito pequena. Portanto, as reações anódicas - que consomem h^+ - devem ocorrer mais lentamente do que as reações catódicas que consomem elétrons. Uma das maneiras que há em aumentar a velocidade das reações anódicas é injetar h^+ na interface, por meio de algum método especial (como a iluminação ou a redução de uma espécie oxidante). Por este motivo, o fenômeno da fotocorrosão observado nas Figs. 3.12, 3.13 e 3.14 confirma que a etapa mais lenta é a transferência de buracos.

Sob o ponto de vista, de que são os buracos que promovem a oxidação da amostra, as reações anódicas apresentadas devem ser escritas, preferencialmente, como consumidoras de buracos e não doadoras de elétrons (veja a Fig. 3.16).

3.3. O CRESCIMENTO DO FILME ANÓDICO

3.3.1. As características do filme

A Fig. 3.17 apresenta a variação da carga anódica da pirita com o tempo de potencial aplicado. Os ensaios consistem em realizar uma varredura de potenciais de E_{CA} até o potencial E e manter este potencial por um tempo t .

Fig. 3.17. Variação da carga anódica total com o tempo de oxidação, para a pirita Py-01, a diferentes potenciais: (○) 0,80 V; (□) 0,85 V; (▼) 0,90 V; (●) 0,95 V e (▲) 1,00 V.

Se após esse tempo efetua-se uma varredura no sentido dos potenciais negativos, até $-0,45$ V, verifica-se a formação dos picos c_I e c_{II} . A carga anódica total, Q_a , foi calculada pela soma das integrações da curva potenciodinâmica I/E e da curva potenciostática I/t obtidas.

Como foi visto, no item 3.2.2., com o valor da carga Q_{cI} dá para avaliar a quantidade formada de $Fe(OH)_3$ durante a oxidação (Fig. 3.18). Além disto, com os valores de Q_a , Q_{cI} e Q_{cII} é possível determinar o número de moles de FeS_2 envolvidos nas reações (3.4) e (3.5) (Fig. 3.19).

Fig. 3.18. *Influência do tempo de oxidação na carga de redução do $Fe(OH)_3$ para diferentes potenciais aplicados: (○) 0,80 V; (●) 0,90 V e (●) 1,00 V.*

Analisando o comportamento de Q_{cI} em relação ao tempo de anodização, Fig. 3.18, observa-se que num certo instante a carga de redução do $Fe(OH)_3$ é constante; por exemplo, para $E = 0,90$ V após 1300 segundos. Provavelmente, isto ocorre devido a que se igualam a velocidade de formação de $Fe(OH)_3$ e a de dissolução tornando-se, portanto, um processo estacionário.

O número de moles de FeS_2 oxidados no potencial de 0,80 V pelas reações (3.4) e (3.5) é mostrado na Fig. 3.19. Todas as curvas obtidas em $0,80 \text{ V} \leq E \leq 1,00 \text{ V}$ são semelhantes aos da Fig. 3.19, verificando-se que a reação de formação de sulfato ocorre mais intensamente que a do enxofre. Este comportamento é devido a que o filme formado, nas condições experimentais estudadas, não protege a superfície de FeS_2 . A natureza não protetiva do enxofre elementar é atribuída à diferença do volume molar ($32,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) que este composto possui em relação ao da pirita ($24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) [9]. Por este motivo, quando mais de 27 % do mineral é oxidado pela reação (3.4) o filme formado se encontrará sob tensão e, conseqüentemente, acaba quebrando [9].

Fig. 3.19. Variação do número de moles de FeS_2 (exemplar Py-01) com o tempo de oxidação, a potencial constante, na formação: de (■) S e (●) SO_4^{2-} a 0,8 V, e de (□) S e (○) SO_4^{2-} a 1,0 V.

Com a finalidade de analisar o perfil lateral do eletrodo de trabalho após ter sofrido uma oxidação foi realizado o seguinte ensaio: manteve-se a amostra de pirita por 4000 segundos no potencial de 0,90 V, depois disto, a lateral do mineral foi polida, micrografada e microanalisada por raio-X.

A Fig. 3.20 apresenta a micrografia do perfil lateral do FeS_2 e o mapeamento dos átomos de S e Fe. Nesta imagem observa-se que há uma fase que tem seu domínio que vai da superfície do eletrodo até, aproximadamente, 8 μm de profundidade. A composição desta região pode ser representada por Fe_xS_y onde $y/x < 2$, e quando mais distante da matriz de FeS_2 esta fase se torna mais pobre em enxofre que em ferro.

Fig. 3.20. Micrografia e microanálise, dos átomos de S e de Fe, da lateral do eletrodo Py-01 após oxidação eletroquímica ($E = 0,90 \text{ V}$ e $t = 4000 \text{ s}$).

Todos estes resultados deixam claro que o filme formado possui duas camadas: uma porosa formada por $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e S e outra compacta, que não possui uma estequiometria definida (Fe_xS_y), localizada mais internamente.

3.3.2. A Cinética de Crescimento do Filme

Os dados da Fig. 3.17 e as características do filme podem ser interpretados segundo o modelo cinético paralinear, conforme proposto por Haycock [103]. De acordo com este modelo, o filme é constituído por duas fases: uma compacta e outra porosa. O crescimento da camada compacta é controlado pelo transporte dos íons na fase sólida. Nesta etapa a quantidade de substrato consumido apresentaria uma relação parabólica. Simultaneamente, um segundo processo se sobrepõe que consiste na destruição da fase formada a uma velocidade constante; podendo ser este processo gerador da camada porosa. A lei paralinear do crescimento do filme é [104]:

$$Q_a = k_L t + k_p/k_L - k_p/k_L \exp(-Q_a k_L/k_p) \quad \{3.16\}$$

Nesta expressão observa-se que para valores de Q_a muito grandes o terceiro termo torna-se desprezível e, portanto, a variação da carga será linear com o tempo de oxidação. Sendo assim, a partir dos coeficientes lineares das curvas da Fig. 3.17, obtém-se as constantes de velocidade k_L para cada potencial aplicado. Da intercessão na ordenada, da projeção destes trechos lineares, resultam os valores de k_p/k_L . Finalmente, com k_p/k_L e k_p calculados obtém-se as constantes de velocidade parabólicas k_p para cada potencial E aplicado.

De ensaios realizados a diferentes temperaturas aplicando o potencial de 0,80 V, Fig. 3.21, foram obtidas as constantes de velocidade que aparecem na Fig. 3.22.

Verifica-se que k_L e k_p obedecem a equação de Arrhenius, o que é uma indicação da consistência do emprego da equação {3.16}.

As energias de ativação experimentais obtidas, na temperatura ambiente, são 113 e 52 kJ mol⁻¹ para k_p e k_L , respectivamente. Estes valores de energias de ativação são maiores que os esperados para processos controlados por difusão em solução, normalmente 10 kJ mol⁻¹ [105]. Além disto, o valor de 113 kJ mol⁻¹ para o processo parabólico é muito semelhante ao obtido por Gulbransen e Wysong [106] para o movimento de íons em um óxido. Desta forma, dos valores das energias de ativação, pode-se concluir que a destruição da camada de Fe_xS_y não é controlada pelo transporte de íons em solução, e que a formação desta nova fase envolve processos de movimentação de íons dentro do filme. Portanto, é bem provável que k_L deva estar associada a reações de troca de carga e k_p à difusão de íons em fase sólida.

Fig. 3.21. Variação da carga anódica total com o tempo de oxidação, para a pirita Py-01 no potencial de 0,80 V, a diferentes temperaturas: (●) 22 °C; (▽) 35 °C; (□) 45 °C; (○) 55 °C e (▲) 65 °C.

Fig. 3.22. Influência do recíproco da temperatura na constante de velocidade (Δ) parabólica ($kp/mC^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$) e (○) linear ($k_L/mC \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

A Fig. 3.23 mostra a variação de k_L com o potencial. Estes dados obedecem a seguinte equação empírica:

$$k_L = A \exp(E B) \quad \{3.17\}$$

onde $A = 2,32 \times 10^{-8} \text{ mC s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e $B = 15,45 \text{ V}^{-1}$, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,993.

Fig. 3.23. Variação de k_L com E .

O comportamento cinético paralinear foi observado num amplo intervalo de pH ($3,4 \leq \text{pH} \leq 5,9$ e $E = 0,8 \text{ V}$), Fig. 3.24. O parâmetro k_L determinado em função do pH é apresentado na Fig. 3.25. Desses dados foi obtida a expressão empírica de $\log k_L(\text{pH})$

$$\log k_L = -1,82 + 0,25 \text{ pH} \quad \{3.18\}$$

com um coeficiente de correlação de 0,98.

Fig. 3.24. Variação da carga anódica total com o tempo de oxidação, para a pirita Py-01 no potencial de 0,80 V, a diferentes valores de pH: (○) 3,4; (▽) 4,1; (■) 4,5; (●) 5,0 e (△) 5,9.

Fig. 3.25. Influência do pH na constante de velocidade linear.

3.3.3. Mecanismo para Oxidação

Antes de propor o provável mecanismo de oxidação da pirita é pertinente resumir algumas das observações realizadas neste item:

- (a) após anodização forma-se um filme que possui uma camada compacta e outra porosa, $\text{FeS}_2(\text{substrato})/\text{Fe}_x\text{S}_y(\text{compacto})/\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{S}(\text{porosa})$;
- (b) a variação da carga em relação ao tempo de oxidação é interpretada pelo modelo paralinear, num amplo intervalo de pH e potenciais (de $3,4 \leq \text{pH} \leq 5,9$ com $E = 0,80 \text{ V}$ e de $0,80 \text{ V} \leq E \leq 1,00 \text{ V}$ com $\text{pH} = 4,5$);
- (c) o valor da energia de ativação para o processo linear (52 kJ mol^{-1}) é um indício que esta etapa é controlada por ativação;
- (d) o parâmetro k_L varia exponencialmente com o potencial de oxidação, segundo a equação $k_L = 2,32 \times 10^{-8} \exp(E.15,45)$, onde a unidade de k_L é $\text{mC s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e E é dada em V;
- (e) o $\log k_L$ muda linearmente com o pH, segundo a equação $\log k_L = -1,82 + 0,25 \text{ pH}$.

Para explicar mecanisticamente os dados obtidos, em especial a relação de k_L com E (Fig. 3.23) e de $\log k_L$ com o pH (Fig. 3.25), serão empregadas as hipóteses feitas por Meyer [11].

Para Meyer [11] o processo anódico ocorre em duas camadas:

- (I) numa há a oxidação do íon ferroso em férrico,
- (II) e na outra camada ocorre a oxidação do S_2^{2-} envolvendo sulfo intermediários como $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, sendo possível que na etapa inicial formar-se-ia o ácido $\text{S}_2(\text{OH})_2$. A partir dos sulfocompostos seriam gerados o S e o SO_4^{2-} .

Segundo Meyer [11] as reações que se desenvolvem na camada (I) e (II) são, respectivamente:

Admite-se, inicialmente, que o potencial é dividido em dois potenciais individuais E_I e E_{II} que correspondem a duas camadas em série

$$E = E_I + E_{II} \quad \{3.19\}$$

onde E_I controlaria a reação de oxidação do íon ferroso, reação (3.16), segundo a equação de Butler-Volmer-Erdey-Gruz

$$j_I = k_I P_I \exp (E_I - \alpha_I F/R T) \quad \{3.20\}$$

sendo P_I uma função das atividades dos produtos e reagentes da reação e os demais símbolos tem o significado usual em eletroquímica.

Se a reação de oxidação do S_2^{2-} , reação (3.17), encontra-se em equilíbrio, ou mais provavelmente em pseudo-equilíbrio, consequentemente, E_{II} está associado ao potencial nerstiano dessa reação, ou seja,

$$E_{II} = (R T/2 F) \ln(P_{II} [H^+]) \quad \{3.21\}$$

onde P_{II} é o quociente das atividades dos produtos e reagentes da reação com exceção do íon hidrogênio.

Isolando E_I da Eq. {3.20} e substituindo na Eq. {3.19} juntamente com a Eq. {3.21} e, por último, rearranjando, obtém-se j_I em função do potencial aplicado

$$j_I = \{(k_I P_I)/(P_{II} [H^+])^{\alpha_I/2}\} \exp(E - \alpha_I F/R T) \quad \{3.22\}$$

Para adaptar o modelo para as condições experimentais empregadas é necessário integrar a Eq. {3.22} em relação ao tempo de anodização, resultando em

$$Q_a = \{(k_I P_I)/(P_{II} [H^+])^{\alpha_I/2}\} \exp(E - \alpha_I F/R T) t + C \quad \{3.23\}$$

onde C é a constante de integração.

Comparando a Eq. {3.16}, na situação em que as reações de degradação da fase compacta do filme controlam o processo de crescimento, com a Eq. {3.23}, verifica-se que

$$k_L = \{(k_I P_I)/(P_{II} [H^+])^{\alpha_I/2}\} \exp(E - \alpha_I F/RT) \quad \{3.24\}$$

e

$$C = k_p/k_L \quad \{3.25\}$$

Se as hipóteses feitas forem consistentes, os parâmetros A e B da equação empírica, Eq. {3.17}, poderão ser calculados pela equação teórica $k_L(E)$, Eq. {3.24}. Dessa forma, é previsto que $A = (k_I P_I)/(P_{II} [H^+])^{\alpha_I/2}$ e $B = \alpha_I F/RT$.

As atividades dos reagentes e produtos envolvidos são desconhecidas, conseqüentemente, os valores de P_I e P_{II} não podem ser avaliados. Isto impossibilita a previsão do valor de A da Eq. {3.17}. Mas, por outro lado, o valor de B empírico da Eq. {3.17} é possível de calculá-lo a partir de considerações teóricas: admitindo que $\alpha_I \cong 0,5$ obtém-se um resultado de $(\alpha_I F)/(RT)$ próximo ao valor experimental de B, Eq. {3.17}.

A expressão de k_L teórica, Eq. {3.24}, prevê que o $\log k_L$ com o pH, a potencial constante, varia linearmente segundo a equação

$$\log k_L = D + (\alpha_I/2) \text{ pH} \quad \{3.26\}$$

onde D é uma constante dada por

$$D = \log(k_I P_I / P_{II}) + (E - \alpha_I F)/(2,3 RT) \quad \{3.27\}$$

O comportamento experimental de $\log k_L(\text{pH})$, Fig. 3.25, é mais uma confirmação da validade da Eq. {3.24} e, conseqüentemente, do modelo proposto. A diminuição de k_L com o aumento do pH, segundo o mecanismo, é devido ao deslocamento do equilíbrio da reação (3.17), o que resulta na menor dissolução do filme compacto Fe_xS_y .

Da comparação da Eq. {3.18}, empírica, com a Eq. {3.26}, teórica, foi determinado o valor do coeficiente de transferência, $\alpha_I = 0,5$. Valores dos coeficientes de Tafel da pirita em meio ácido são encontrados frequentemente na literatura [11,14,107,108].

Para o mecanismo proposto o coeficiente de Tafel é igual a $dE/d\log j = (2,3 R T)/(F \alpha_I)$ [11]. Dessa forma, com os dados de $dE/d\log j$ de vários autores [11,14,107,108], que empregaram diferentes soluções de trabalho, foi possível calcular α_I . A Tabela 3.3 confronta os resultados obtidos de α_I a partir de dados da literatura com o encontrado neste trabalho.

Tabela 3.3. Comparação entre o coeficiente de transferência, para o mecanismo de duas camadas, obtidos com valores $dE/d\log j$ encontrados na literatura e a partir dos resultados de k_L com o pH deste trabalho.

$(dE/d\log j)/$ mV década ⁻¹	Ref.	α_I
80-110	[11]	0,74-0,54 (*)
90-105	[14]	0,66-0,56 (*)
~120	[107,108]	~0,49 (*)
xxxxxx	Neste Trabalho	~0,5 (**)

(*) O valor de α_I foi calculado empregando a equação $\alpha_I = (2,3 R T)/\{(dE/d\log j) F\}$ [11].

(**) O valor de α_I foi obtido comparando a Eq. {3.18} com a Eq. {3.26}.

Conclui-se da semelhança entre o coeficiente de transferência obtido com o calculado, a partir de dados da literatura, que o mecanismo apresentado pode ser uma explicação da oxidação da pirita em diferentes meios ácidos.

Há que se lembrar que pelo comportamento da pirita diante da luz, item 3.2.3., descartou-se a possibilidade de que a oxidação do ferro e do dissulfeto do FeS_2 ocorram de forma consecutiva, o que reforça a plausibilidade do modelo das duas camadas proposto.

A proximidade entre o E_{CA} com os E_T , dos eletrodos $\text{Fe(OH)}_3/\text{H}^+, \text{Fe}^{2+}$ e $\text{FeS}_2/\text{S}/\text{Fe}^{2+}$, e as características semicondutoras da amostra, são indícios de que o processo é controlado pela transferência de buracos na interface (seção 3.2.4.). Dessa forma, as reações envolvidas no mecanismo devem ser representadas, preferencialmente, como aceptadoras de buracos.

Uma questão que deve ser levada em conta, na hora de escrever as reações do mecanismo de duas camadas, é: qual é a composição química do intermediário envolvido na formação do S e do SO_4^{2-} ?. A existência de espécies oxissulfuradas intermediárias, participando na oxidação da pirita, tem sido motivo de especulação de vários autores [11,14,18]. Essas espécies não foram detectadas de forma direta, mas, foi sugerido que formar-se-iam sobre a superfície do mineral os compostos $\text{S}_2(\text{OH})_2$ [11], $\text{FeS}_2(\text{OH})$ [14,18] e o $\text{Fe(OH)}_2.\text{S}_2(\text{OH})_2$ [18]. Por estes motivos, resolveu-se reescrever as reações (3.16) e (3.17) da seguinte maneira

onde o I é o intermediário, até o momento desconhecido, comum à formação do S e do SO_4^{2-} .

Evidentemente, o modelo apresentado limita-se a descrever a oxidação da pirita nas condições experimentais impostas. Em outras palavras, as considerações feitas não pretendem ser uma explicação completa do mecanismo de oxidação do FeS_2 . Em particular, não foi investigada o comportamento do eletrodo em condições favoráveis à formação do polissulfeto de ferro, veja o item 3.2.1. Contudo, pode ser adiantado, que nos ensaios feitos a 65 °C, observou-se a perda da linearidade da curva Qa com t, para tempos de anodização maiores que 4000 segundos.

3.4. ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO INTERFACIAL DOS ELETRODOS

3.4.1. A Formação de Polissulfeto

As curvas de corrente-potencial dos eletrodos das amostras Py-01, Py-02, Py-03 e Mc (em pH de 4,5) são mostradas nas Figs. 3.2, 3.26A, 3.26B e 3.27, respectivamente. Verifica-se nos voltamogramas que os perfis são qualitativamente semelhantes. Apresentando, basicamente, diferenças em relação às cargas envolvidas. Dessa forma, podem ser atribuídos, às superfícies dos eletrodos de trabalho, os mesmos processos físico-químicos que foram vistos no item 3.2.1., diferenciando-se, somente, pela intensidade com que eles ocorrem.

Fig. 3.26. Voltamograma do eletrodo: (A) Py-02 ($A = 9,4 \text{ mm}^2$; $E_{\lambda a} = 0,80 \text{ V}$) e (B) Py-03 ($A = 19,3 \text{ mm}^2$; $E_{\lambda a} = 0,75 \text{ V}$). $\text{pH} = 4,5$; $E_{\lambda c} = -0,45 \text{ V}$; $E_f = 0,50 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Fig. 3.27. Perfil potenciodinâmico do eletrodo de marcassita. $pH = 4,5$; $E_i = E_{CA}$; $E\lambda_a = 0,80$ V; $E\lambda_c = -0,45$ V; $E_f = 0,70$ V; $v = 20$ mV s⁻¹; $A = 8,9$ mm².

Por outro lado, o perfil potenciodinâmico da pirita sintética (Fig. 3.28) possui algumas diferenças quando comparado aos voltamogramas dos eletrodos de FeS₂ de origem natural (Figs. 3.2, 3.26 e 3.27). Observa-se na Fig. 3.28, que no início da varredura no sentido negativo de potenciais, surge um pico de corrente que não é detectado nas Figs. 3.2, 3.26 e 3.27. No exemplar Py-01 foi obtida a mesma corrente, assinalada por c_{III} na seção 3.2.1.. Porém, a corrente c_{III} foi detectada em condições experimentais diferentes às empregadas com a Py(sin): depois de ter aplicado o potencial de 1,25 V por 5 minutos (Fig. 3.5) ou de um ataque químico (Fig. 3.6). A presença do pico foi atribuída, na seção 3.2.1., à redução do polissulfeto gerado durante a oxidação. Portanto, os resultados indicam que entre os eletrodos estudados o de Py(sin) forma, durante o ensaio potenciodinâmico, mais facilmente o polissulfeto.

Fig. 3.28. Perfil potenciodinâmico do exemplar *Py(sin)*. $A = 7,4 \text{ mm}^2$; $\text{pH} = 4,5$; $E_i = E_{CA}$; $E_{\lambda a} = 0,90 \text{ V}$; $E_{\lambda c} = -0,50 \text{ V}$; $E_f = 0,90 \text{ V}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Entre as amostras analisadas, item 3.1., a pirita sintética foi a que apresentou a maior deficiência em enxofre. Dessa forma, a geração do polissulfeto é favorecida pela presença de desvios da estequiometria ideal da pirita. Os desvios na estequiometria podem ser resultado da síntese, como no caso da *Py(sin)*, ou da dissolução eletroquímica e/ou química, como no caso da *Py-01* nos ensaios apresentados nas Figs. 3.5 e 3.6.

Para estudar comparativamente a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, S e SO_4^{2-} durante a oxidação dos eletrodos, decidiu-se trabalhar somente com os exemplares de origem natural, e em condições experimentais, especialmente, desfavoráveis à geração do polissulfeto. O motivo dessa escolha, é que sem a formação do polissulfeto é facilitado o tratamento e a interpretação dos dados eletroquímicos.

3.4.2. A formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Preliminarmente, foram realizados ensaios que consistiam em mergulhar os diferentes eletrodos na solução de trabalho, e após um minuto registrava-se o potencial a circuito aberto (E_{CA}). Verificou-se que os potenciais aumentam lentamente com o decorrer do tempo, e que para a marcassita eram sempre maiores em comparação aos das piritas de origem natural (Tabela 3.4.).

Tabela 3.4. Valores dos potenciais obtidos a circuito aberto após um minuto (E_{CA}), em $pH = 4,5$.

Eletrodos de FeS_2	E_{CA}/V (*)
marcassita	0,45-0,50
piritas (**)	0,30-0,40

(*) os potenciais apresentados são os valores de mínimo e máximo encontrados em vinte ensaios.

(**) o termo "piritas" se refere às amostras, de origem natural, denominadas de Py-01, Py-02 e Py-03.

Com o passar do tempo os valores de E_{CA} , de todas as amostras, se distanciam dos potenciais de equilíbrio dos eletrodos $FeS_2/S/Fe^{2+}$ e $Fe(OH)_3/H^+, Fe^{2+}$ (E_T igual a 0,33 V e 0,35 V, respectivamente). As diferenças entre os potenciais a circuito aberto e os potenciais termodinâmicos, podem ser interpretados como evidências da formação de um filme [9].

Após o polimento, de várias amostras de FeS_2 , aplicava-se uma sobretensão, que não superava os ± 20 mV. Foi observado que as correntes estacionárias resultantes não dependiam da agitação da solução, típicas, portanto, de processos controlados por transferência de carga. Os dados obtidos - para as amostras Py-01, Py-02, Py-03 e Mc - são apresentadas na Fig. 3.29. Cabe ressaltar, que cada valor mostrado na figura é resultado da média de, no mínimo, quatro ensaios.

Das curvas de polarização linear da Fig. 3.29 obtém-se o potencial onde a corrente é zero, $E_{j=0}$, e a resistência à polarização, $RP = (dj/dE)^{-1}$. A Tabela 3.5. mostra os valores de $E_{j=0}$ e de RP calculados para as amostras de FeS_2 .

Fig. 3.29. Curvas de polarização linear para as amostras de origem natural: (●) Py-01; (▼) Py-02; (□) Py-03 e (Δ) Mc.

Tabela 3.5. Potencial de corrente zero, $E_{j=0}$, e a resistência à polarização, RP , para várias amostras de FeS_2 .

Amostra	$E_{j=0} / \text{V}$	$RP / \text{M}\Omega \text{ cm}^2$
Py-01	0,38	460
Py-02	0,40	1038
Py-03	0,40	498
Mc	0,47	310

Os valores de $E_{j=0}$ das amostras, Tabela 3.5, são semelhantes aos potenciais a circuito aberto, Tabela 3.4. Observa-se, como no caso dos potenciais a circuito aberto, que o potencial $E_{j=0}$ da marcassita é o maior de todos. Quando comparadas as resistências à polarização das amostras, verifica-se que a marcassita possui o menor valor. Estes resultados evidenciam a maior susceptibilidade eletroquímica da marcassita entre os minerais estudados. A menor estabilidade da marcassita em relação à pirita é um fato consagrado na literatura [9,81].

Por outro lado, quando comparados os RP das piritas constata-se diferenças significativas; a amostra Py-02 possui, aproximadamente, o dobro do valor de RP das outras amostras de pirita.

Comparando os picos de corrente catódica obtidos, quando se realiza a varredura no sentido dos potenciais negativos, para os diferentes eletrodos (Figs. 3.30 e 3.31), verifica-se que os voltamogramas da marcassita, Fig. 3.30, e da pirita Py-02, Fig. 3.31B, são os que apresentam a menor relação entre as correntes c_I' e c_{II}' . Como é sabido as correntes registradas estão associadas à redução do filme formado durante o polimento - veja a seção 3.2.1. - pode-se, assim, pressumir que as amostras Py-02 e Mc oxidaram-se gerando uma menor quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ do que de S.

Fig. 3.30. Perfil potenciodinâmico I/E para o exemplar Mc. $\text{pH} = 4,5$; $E_j = E_{CA}$; $E_{\lambda C} = -0,45 \text{ V}$; $E_f = E_{j=0}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $A = 16,1 \text{ mm}^2$.

Fig. 3.31. Voltamogramas para os eletrodos: (A) Py-01 ($A = 12,5 \text{ mm}^2$); (B) Py-02 ($A = 1,5 \text{ mm}^2$) e (C) Py-03 ($A = 27,5 \text{ mm}^2$). $\text{pH} = 4,5$; $E_i = E_{CA}$; $E_{\lambda c} = -0,45 \text{ V}$; $E_f = E_l = 0$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Um filme formado por enxofre possui, em meio ácido, uma maior capacidade protetiva do que de hidróxido de ferro, já que ocorre a dissolução do Fe(OH)_3 formando, por exemplo, Fe(OH)_2^{2+} e Fe(OH)_2^{2+} . Contudo, foi observado que, entre as amostras, a pirita Py-02 e a marcassita possuem o maior e o menor valor da resistência à polarização, respectivamente. Sendo assim, a reatividade do FeS_2 não depende somente da relação S/Fe(OH)_3 presentes no filme formado ao ar. Pois, as propriedades intrínsecas dos exemplares influenciam, também, os processos envolvidos.

A Fig. 3.32 mostra as cargas do pico c_I em função do $E_{\lambda a}$. Observa-se na figura que os eletrodos Py-01 e Mc apresentam um comportamento semelhante; Q_{cI} varia linearmente com $E_{\lambda a}$. Enquanto para Py-02 e Py-03 a quantidade de óxido de ferro, formado durante o ensaio eletroquímico, não muda com a variação de $E_{\lambda a}$.

Fig. 3.32. Variação das cargas de redução do $Fe(OH)_3$ com o potencial de corte anódico para as amostras de FeS_2 : (●) Py-01; (△) Py-02; (□) Py-03 e (⊗) Mc. O dado (⊗) foi retirado da Ref. [7].

Se, simplifadamente, for admitido que os comportamentos observados dependem da estrutura cristalina e da composição química dos minerais. Pode-se concluir que as diferenças verificadas não são causadas, exclusivamente, pela diferença da estrutura cristalina das amostras. Visto que as piratas Py-02 e Py-03 são as amostras que apresentam a maior quantidade de cobalto - veja a Tabela 3.1. - as análises químicas encorajam propor que existe uma correlação de causa/efeito entre o Co presente, ou de outro(s) elemento(s) disseminado(s) no FeS_2 , com a formação potenciodinâmica de $Fe(OH)_3$. O papel que desempenham os elementos presentes em traços, em especial o cobalto, na reatividade dos eletrodos é discutido, mais detalhadamente, na seção 3.4.4..

3.4.3. A Formação de S e SO_4^{2-}

A Fig. 3.33 mostra que a razão entre a carga anódica de a_1 e a carga catódica total, para as quatro amostras, é maior do que a unidade. A explicação de Q_a/Q_c ser maior do que a unidade é que a redução do SO_4^{2-} , produzido durante a oxidação, possui uma cinética muito lenta nos valores de potencial estudados [56].

Fig. 3.33. A dependência de Q_a/Q_c em relação à mudança de E_{λ_a} para os eletrodos: (●) Py-01; (▼) Py-02; (□) Py-03 e (Δ) Mc. O dado assinalado por (⊗) foi retirado da Ref. [7].

Com as regressões lineares dos dados mostrados na Fig. 3.33, obtiveram-se as expressões:

$$Q_a/Q_c = -43,3 + 58,1 E_{\lambda_a} \quad \{3.28\}$$

$$Q_a/Q_c = -124,7 + 160,5 E_{\lambda_a} \quad \{3.29\}$$

$$Q_a/Q_c = -15,8 + 20,6 E_{\lambda_a} \quad \{3.30\}$$

$$Q_a/Q_c = -22,3 + 29,9 E_{\lambda_a} \quad \{3.31\}$$

que, respectivamente, correspondem às piritas Py-01, Py-02, Py-03 e à marcassita Mc. Os potenciais de corte, $E_{\lambda a}$, estão em volts e os coeficientes de correlação das Eqs. {3.28}, {3.29}, {3.30} e {3.31} são 0,98, 0,90, 0,98 e 0,996, respectivamente.

Substituindo o valor de $Q_a/Q_c = 1$ nas equações obtém-se um potencial de corte anódico de $\sim 0,80$ V para todos os minerais. Consequentemente, próximo do potencial de $0,80$ V, os processos anódicos e catódicos tendem a ocorrer com a mesma intensidade. Por outro lado, quanto mais distante for o potencial de corte anódico de $0,80$ V as diferenças intrínsecas dos minerais ficam mais evidentes (Fig. 3.33).

O número de mols de FeS_2 oxidados, segundo as reações (3.4) e (3.5), para vários valores de $E_{\lambda a}$ são apresentados nas Figs. 3.34 e 3.35. Nestas figuras observa-se, mais uma vez, que os eletrodos apresentam um comportamento semelhante quando $E_{\lambda a}$ tende a $0,80$ V.

Fig. 3.34. Número de moles oxidados de FeS_2 na formação de S em função do potencial de corte anódico para os minerais: ($\bullet$) Py-01; ($\circ$) Py-02; ($\square$) Py-03 e ($\triangle$) Mc. Os dados indicados por ($\otimes$) foram retirados da Ref. [7].

Fig. 3.35. Número de moles oxidados de FeS_2 na formação de SO_4^{2-} em função do potencial de corte anódico para os minerais: (●) Py-01; (▼) Py-02; (□) Py-03 e (Δ) Mc. Os dados assinalados por (⊗) foram retirados da Ref. [7].

Constata-se nas Figs. 3.34 e 3.35 que em $E_{\lambda_a} = 0,8\ V$ os eletrodos formam uma maior quantidade de S do que SO_4^{2-} . O fato da produção de $S > SO_4^{2-}$ em $0,8\ V$ traz como consequência uma maior reversibilidade eletroquímica. Ou seja, devido ao enxofre reduzir-se mais facilmente do que o sulfato o aumento de S faz com que a relação Q_a/Q_c se aproxime da unidade (Fig. 3.33).

Verifica-se nas Figs. 3.34 e 3.35 que entre as piritas, para a maioria dos potenciais estudados, os exemplares Py-02 e Py-03 são os que formam uma menor quantidade de S e SO_4^{2-} .

Levando em conta os resultados obtidos na caracterização física e química das amostras, item 3.1., pode-se admitir que as diferenças observadas, entre a pirita Py-01 e as piritas Py-02 e Py-03, tenham origem na composição química dos minerais.

É interessante destacar que os dados obtidos para a pirita Py-01 são semelhantes aos resultados fornecidos por Hamilton e Woods [7] (veja as Figs. 3.32., 3.33., 3.34. e 3.35.). Estes autores mencionam que a pirita com a qual trabalharam apresentava uma estequiometria muito próxima de FeS_2 , mas, lamentavelmente, nada mencionam sobre outras características físicas e químicas do mineral.

Nas Figs. 3.34 e 3.35 verifica-se que a marcassita tem um comportamento que poderia ser chamado de intermediário em relação às piritas. Oxida-se formando S, reação (3.4), com a mesma intensidade que a pirita Py-01. Porém, a quantidade de SO_4^{2-} resultante da reação (3.5) na marcassita é semelhante à da oxidação da pirita Py-02 e Py-03. Dessa forma, é possível supor que a reação (3.4) depende basicamente da composição química das superfícies de FeS_2 , e que a reação (3.5) possui uma maior influência da estrutura cristalina do mineral.

3.4.4. A Interação da Superfície dos Eletrodos com o Íon Prata

O voltamograma típico da pirita Py-01, após ter permanecido por um minuto em $\text{pH} = 4,5$, pode ser observado na Fig. 3.2; as correntes assinaladas na figura já foram discutidas na seção 3.2.1.. É bom ressaltar, que aumentando a permanência do eletrodo por mais 9 minutos na solução de trabalho não há mudanças significativas no perfil I/E da Fig. 3.2.

Após esse ensaio, o eletrodo foi novamente polido e imerso por 10 minutos numa solução, desaerada, contendo 10^{-3} M de Ag^+ . Decorridos os dez minutos, sem retirar o eletrodo da solução de trabalho, registrava-se o voltamograma cíclico (Fig. 3.36).

Antes de colocar o eletrodo, novamente, em contato na solução contendo Ag^+ a superfície era lixada, e reproduzia-se o perfil potenciodinâmico da Fig. 3.2. Adotou-se esse procedimento padrão, para ter uma garantia de que a superfície de FeS_2 estava isenta de qualquer composto de prata que, por ventura, tivesse ficado sobre o eletrodo após o polimento.

Fig. 3.36 Perfil potenciodinâmico I/E da pirita Py-01 em solução tampão de ácido acético-acetato ($\text{pH} = 4,5$) contendo $\text{Ag}^+ 10^{-3} \text{ M}$. Antes de registrar o voltamograma o eletrodo permaneceu por 10 minutos na solução de trabalho a circuito aberto. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A = 12,0 \text{ mm}^2$.

Nos voltamogramas de controle, observou-se que a região próxima do pico de corrente c_{II} , é a mais sensível às alterações físico-químicas promovidas pelo íon prata. Um detalhe da região próxima do pico de corrente c_{II} é apresentado na Fig. 3.37. Os perfis I/E da Fig. 3.37 são de um eletrodo que foi, repetidamente, lixado até ser obtida a curva típica da pirita numa solução que não continha o íon prata. A necessidade de polir o eletrodo mais de uma vez mostra, claramente, a presença de um composto interfacial aderente.

Fig. 3.37. Detalhe, da região do pico de corrente c_{II} , de vários voltamogramas de controle registrados após ter devastado, repetidamente, a superfície do eletrodo Py-01. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A = 12,0 \text{ mm}^2$.

Foi observado que o potencial a circuito aberto da pirita na presença de Ag^+ é maior ao da pirita na solução sem a prata. Este fato é outro indício de que o eletrodo tornou-se mais nobre devido à deposição de compostos de prata.

No voltamograma da Fig. 3.36 são reconhecidos os picos de corrente a_I , a_{III} , c_I e c_{II} da Fig. 3.2. Comparando-se os dois ensaios eletroquímicos, Fig. 3.2 e 3.36, verifica-se que as correntes a_I , a_{III} , c_I e c_{II} são menores nos ensaios realizados na solução contendo Ag^+ . A diminuição das correntes pode ser causado por uma redução da área exposta do FeS_2 . Este efeito é causado, provavelmente, pela presença de espécies interfaciais de prata.

Observa-se na Fig. 3.36 que durante a redução surge inicialmente um pico de corrente com o formato de um degrau. Esse pico de corrente é semelhante ao pico c_{III} da Fig. 3.5 e 3.6A. A corrente c_{III} aparecia com maior intensidade após o eletrodo ter sofrido uma dissolução química; para maiores detalhes veja a seção 3.2.1. Portanto, supondo que o pico de corrente seja o mesmo, o Ag^+ deve propiciar uma dissolução na pirita semelhante àquela do ataque químico.

De todos os picos de corrente obtidos, sem a presença do íon prata, somente o pico de corrente c_{IV} (Fig. 3.8) e a_{II} (Fig. 3.2) não são observados na Fig. 3.36. A corrente c_{IV} , Fig. 3.8, é muito difícil de ser detectada nas condições experimentais empregadas. Por este motivo, não é nenhuma surpresa o fato de não ter sido observada. Já o desaparecimento do pico a_{II} é mais esclarecedor, pois,

- como será discutido mais adiante - fornece evidências dos processos que ocorrem durante o ensaio eletroquímico.

Além dos picos de corrente a_I , a_{III} , c_I , c_{II} e c_{III} , característicos dos processos anódicos e catódicos do FeS_2 , a Fig. 3.36 apresenta novos picos de corrente; assinalados por C_1 , C_2 , A_1 e A_2 . Os novos picos de corrente são, certamente, resultado da interação entre o Ag^+ e o FeS_2 .

A partir de dados termodinâmicos [109] é possível prever as espécies estáveis de prata. Para as condições experimentais do voltamograma da Fig. 3.36 ($pH = 4.5$ e varredura de potenciais nos limites de -0.50 V e 0.95 V) são Ag^+ , Ag , Ag_2S e Ag_2SO_4 . Como a solução de trabalho não contém íons sulfato é razoável presumir que não se formam quantidades consideráveis de Ag_2SO_4 .

Levando em conta que as espécies mais prováveis de prata sejam Ag^+ , Ag e Ag_2S , e as características do meio, podem ser postuladas três reações [104,109]:

Para os eletrodos Ag/Ag^+ , $Ag_2S/S/Ag^+$ e $Ag_2S/Ag/H^+/H_2S$ os potenciais de equilíbrio podem ser calculados, respectivamente, pelas equações [109]:

$$E_T = 0,799 + 0,059 \log[Ag^+] \quad \{3.32\}$$

$$E_T = 1,008 + 0,059 \log[Ag^+] \quad \{3.33\}$$

$$E_T = -0,067 - 0,059 pH - 0,029 \log[H_2S] \quad \{3.34\}$$

Considerando concentrações de 10^{-3} M de Ag^+ e 1 M de H_2S obtém-se os potenciais nerstianos das reações (3.20), (3.21) e (3.22) iguais a 0,62 V, 0,83 V e -0,33 V, respectivamente.

Na Fig. 3.36 verifica-se que o potencial da reação (3.21) invertida, 0,83 V, fica na região da corrente a_I . Como foi visto anteriormente, nesta corrente ocorre a oxidação da superfície da pirita, reações (3.4), (3.5) e (3.6). Esta coincidência impossibilita a detecção segura da oxidação do, provável, sulfeto de prata gerado.

No potencial da reação (3.22), $-0,33$ V, observam-se nitidamente as correntes dos picos C_2 e A_1 . Portanto, a redução do Ag_2S depositado sobre o eletrodo é verificada com o aparecimento do pico de corrente C_2 . Na segunda varredura no sentido dos potenciais positivos, a previsão termodinâmica é que, reagem o Ag e o H_2S - reação (3.22) invertida - gerando o pico A_1 . Isto explicaria o desaparecimento da corrente anódica a_{II} , reação (3.7) invertida, já que o H_2S disponível na interface foi consumido no pico A_1 . Como foi mostrado no início desta seção, Fig. 3.37, para retirar o Ag_2S depositado era necessário desbastar a superfície, repetidamente, com uma lixa 600. Esta observação permite concluir que o Ag_2S ocupa não somente a superfície, mas, também, camadas mais profundas do FeS_2 .

No potencial do eletrodo de Ag/Ag^+ , $E_T = 0,62$ V, correspondem às correntes A_2 e C_1 . Dessa forma, a presença da Ag é verificada no pico A_2 , reação (3.20) invertida, e a redução do Ag^+ presente na solução ocorre no pico C_1 , reação (3.20).

Na Fig. 3.36 observa-se que o pico de corrente A_2 surge na segunda varredura no sentido dos potenciais positivos. Se após o tempo de imersão na solução contendo prata é registrado o perfil potenciodinâmico na solução isenta de íons Ag^+ verifica-se que não aparece o pico C_1 e a corrente anódica A_2 é menor ao da Fig. 3.2. Portanto, o Ag dissolvido no pico de corrente A_2 foi formado durante o ensaio potenciodinâmico; mais especificamente no pico C_1 e C_2 .

Os resultados obtidos de ensaios realizados sob agitação corroboram todas as reações propostas (Fig. 3.38).

Fig. 3.38. Voltamograma da pirita Py-01 em solução tampão de ácido acético-acetato e Ag^+ 10^{-3} M sob agitação. Antes de registrar o voltamograma o eletrodo permaneceu por 10 minutos na solução de trabalho a circuito aberto. $v = 20$ $mV s^{-1}$ e $A = 12,0$ mm^2 .

Todos estes resultados estão de acordo com as conclusões de Buckley, Wouterlood e Woods [74] de que se deposita espontaneamente, em meio ácido, sobre a pirita mais Ag_2S do que Ag .

Foram realizados os mesmos ensaios empregando a mesma amostra de pirita Py-01, mas expondo diferentes planos cristalinos. Os voltamogramas obtidos com superfícies que correspondiam, aproximadamente, aos planos cristalinos (111), (110) e (100) apresentavam as mesmas características: o pico a_1V era gerado na segunda varredura no sentido dos potenciais positivos. Estes dados deixam claro de que a densidade do empacotamento atômico da pirita não tem uma influência, detectável eletroquimicamente, sobre as espécies de prata depositadas.

A Fig. 3.39 mostra o perfil potenciodinâmico I/E de um eletrodo de pirita Py-03 que foi submetido ao mesmo tipo de ensaio que sofreu a pirita Py-01 (Fig. 3.36). A diferença entre os dois voltamogramas, Fig. 3.36 e 3.39, é que o pico de corrente associado à dissolução de Ag surge na primeira varredura de potenciais para a pirita Py-03. Por conseguinte, a espécie de prata que predomina sobre este eletrodo de FeS_2 é a prata metálica.

Fig. 3.39. Perfil potenciodinâmico da amostra Py-03 em solução tampão de ácido acético-acetato e $\text{Ag}^+ 10^{-3} \text{ M}$. Antes do ensaio o eletrodo ficou mergulhado por 10 minutos na solução de trabalho a circuito aberto. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A = 27,3 \text{ mm}^2$.

O voltamograma da Fig. 3.39 é semelhante ao obtido por Hiskey e Pritzker [73] que também obtiveram o pico de corrente A_2 no início do ensaio potenciodinâmico. Dessa forma, o fato de Hiskey e colaboradores [33,73] e Buckley

e colaboradores [74] terem chegado a resultados e, conseqüentemente, conclusões divergentes deve-se, provavelmente, a trabalharem com amostras com características físicas e químicas distintas.

Os voltamogramas obtidos para as os outros eletrodos, após terem permanecido por 10 minutos em $\text{Ag } 10^{-3} \text{ M}$, são apresentados nas Figs. 3.40, 3.41 e 3.42. O perfil potenciodinâmico da Py(sin) (Fig. 3.41) é semelhante ao da Py-03 (Fig. 3.39), no sentido de que o pico característico da dissolução da prata depositada surge na primeira varredura de potenciais. Por outro lado, da forma semelhante à pirita Py-01 (Fig. 3.36) a oxidação da prata, pico A_1 , nos minerais Py-02 e Mc (Figs. 3.40 e 3.42, respectivamente) ocorre depois da redução da superfície. Sendo assim, os eletrodos de trabalho podem ser divididos em dois grupos:

- (i) aqueles que a interação do íon prata com a superfície forma preferencialmente Ag (amostras Py-03 e Py(sin)), e
- (ii) os que o Ag_2S é o produto principal (espécimens Py-01, Py-02 e Mc).

Fig. 3.40. Voltamograma do mineral Py-02 em solução tampão de ácido acético-acetato e $\text{Ag}^+ 10^{-3} \text{ M}$. A amostra ficou mergulhada, a circuito aberto, na solução de trabalho por 10 minutos. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A = 15,3 \text{ mm}^2$.

Fig. 3.41. Voltamograma da pirita sintética em solução tampão de ácido acético-acetato e Ag^+ 10^{-3} M. Previamente ao ensaio o eletrodo ficou mergulhado por 10 minutos na solução de trabalho a circuito aberto. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A = 3,7 \text{ mm}^2$.

Fig. 3.42. Perfil potenciodinâmico da malachita em solução tampão de ácido acético-acetato e Ag^+ 10^{-3} M. O registro foi feito após a amostra o eletrodo permanecer, a circuito aberto, por 10 minutos na solução de trabalho. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A = 6,4 \text{ mm}^2$.

3.4.5. As Propriedades Semicondutoras e sua Influência no Comportamento Interfacial dos Eletrodos

A Fig. 3.43 mostra as curvas do tipo Mott-Schotky obtidas para os diferentes eletrodos de trabalho. O fato das retas apresentarem coeficiente angular positivo é um indício da semicondutividade do tipo n. Fotocorrentes anódicas foram obtidas confirmando que os portadores majoritários nos eletrodos são os elétrons. Estes resultados estão de acordo com as análises químicas realizadas (Tabela 3.1.), pois em todos os exemplares detectou-se maior quantidade de elementos dopantes com comportamento, reconhecidamente, doador (Co e Ni) do que a quantidade de acceptor (As) [24].

Fig. 3.43. Variação do recíproco do quadrado da capacitância elétrica com o potencial para os semicondutores: (●) Py-01; (▼) Py-02; (□) Py-03; (○) Py(sin) e (Δ) Mc.

A regressão linear dos dados da Fig. 3.43 resultou nas seguintes expressões:

$$C^{-2} = 0,06 + 0,17 E \quad \{3.35\}$$

$$C^{-2} = 0,01 + 0,31 E \quad \{3.36\}$$

$$C^{-2} = 0,02 + 0,46 E \quad \{3.37\}$$

$$C^{-2} = 0,05 + 0,30 E \quad \{3.38\}$$

$$C^{-2} = 1,16 + 5,80 E \quad \{3.39\}$$

onde C^{-2} é o recíproco do quadrado da capacitância elétrica em $\text{cm}^4 \mu\text{F}^{-2}$, e E é o potencial em volts. As equações correspondem aos espécimens Py-01, Py-02, Py-03, Py(sin) e Mc, respectivamente. E os coeficientes de correlação obtidos para cada expressão são 0,98, 0,98, 0,992, 0,989 e 0,98, respectivamente.

A partir das Eqs. {3.35}, {3.36}, {3.37}, {3.38}, {3.39} é possível calcular o potencial de bandas planas, E_{bp} , e a concentração de portadores, n_0 , para cada eletrodo. Os valores de E_{bp} e n_0 obtidos são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. O potencial de bandas planas, E_{bp} , e a concentração de portadores, n_0 , para os eletrodos de trabalho.

	Py-01	Py-02	Py-03	Py(sin)	Mc
E_{bp}/V	-0,33	-0,047	-0,041	-0,15	-0,200
n_0/cm^{-3}	10^{20}	10^{20}	10^{19}	10^{19}	10^{18}

Obs.: detalhes sobre o cálculo de E_{bp} e n_0 encontra-se na seção 3.2.4.

Conhecendo os valores de E_{bp} e das energias da banda proibida para a marcassita e para a pirita (0,34 eV [9] e 0,95 eV [98], respectivamente) torna-se possível a construção dos diagrama de energia de cada amostra (Fig. 3.44).

Fig. 3.44. Diagramas dos níveis de energia para as amostras Py-01, Py-02, Py-03, Py(sin) e Mc, e os níveis de energia dos equilíbrios Ag/Ag^+ , $Ag_2S/S/Ag^+$ e $Ag_2S/Ag/H^+/H_2S$.

Devido à baixa densidade dos portadores de carga (elétrons da banda de condução no caso de semicondutores do tipo n, usados neste trabalho) a concentração dos portadores varia sensivelmente com o potencial de eletrodo. Com E_{bp} e n_0 é possível estimar o valor da densidade de portadores na superfície do semiconductor, n_s , no potencial E empregando a equação [110]:

$$n_s \cong n_0 \exp[-(E - E_{bp}) e/kT] \quad \{3.40\}$$

A Tabela 3.7. apresenta os valores calculados de n_s no potencial a circuito aberto, medido após terem permanecido as amostras por 10 minutos em Ag^+ 1 mM, e nos potenciais de equilíbrio dos eletrodos Ag^+/Ag , $\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}/\text{Ag}^+$ e $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}/\text{H}^+/\text{H}_2\text{S}$ (reações (3.20), (3.21) e (3.22), respectivamente).

Tabela 3.7. Densidade de portadores na superfície dos eletrodos de trabalho no potencial a circuito aberto (E_{CA}), na presença de Ag^+ mM, e nos potenciais nertsianos dos eletrodos Ag^+/Ag , $\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}/\text{Ag}^+$ e $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}/\text{H}^+/\text{H}_2\text{S}$.

Amostras	n_s/cm^{-3} para E_{CA} (*)	n_s/cm^{-3} para $E_T = 0,62 \text{ V}$	n_s/cm^{-3} para $E_T = 0,83 \text{ V}$	n_s/cm^{-3} para $E_T = -0,33 \text{ V}$
Py-01	10^3	10^4	10^0	10^{20}
Py-02	10^9	10^8	10^5	10^{25}
Py-03	10^9	10^8	10^5	10^{24}
Py(sin)	10^8	10^6	10^3	10^{22}
Mc	10^4	10^4	10^1	10^{20}

(*) Nos cálculos de $n_s(E_{CA})$ empregaram-se os valores de E_{CA} igual a 0,59 V, 0,58 V, 0,59 V, 0,55 V e 0,65 V para os eletrodos Py-01, Py-02, Py-03, Py(sin) e Mc, respectivamente.

Observando a Tabela 3.7. constata-se que a densidade de portadores a circuito aberto é semelhante aos valores de n_s quando $E = E_T$ da reação (3.20). Isto é devido à proximidade do E_{CA} das amostras com o E_T do eletrodo Ag^+/Ag .

A inspeção do percentual de cobalto nas amostras (0,018 %, 0,103 %, 0,593 %, 0,019 % e 0,003 % de Co para Py-01, Py-02, Py-03, Py(sin) e Mc, respectivamente) e dos valores de E_{bp} (Fig. 3.44) e de $n_s(E_{CA})$ (Tabela 3.7.) revela que há uma relação unívoca do Co presente com os parâmetros elétricos obtidos. Por sua vez, entre os exemplares que possuem o maior percentual de cobalto, observaram-se na maioria dos ensaios realizados - especialmente, nas seções 3.4.1. e 3.4.2. - comportamentos eletroquímicos semelhantes. Portanto, as impurezas presentes influenciam a maioria dos resultados eletroquímicos verificados, por causa do controle que exercem sobre as propriedades semicondutoras dos eletrodos.

Foi visto anteriormente, seção 3.2.4., que a localização da energia de equilíbrio, U_T , de uma reação no diagrama traz informações sobre a espontaneidade do processo. Sendo assim, pelo exame da Fig. 3.44, imediatamente, chega-se à conclusão de que nas amostras Py-02, Py-03 e Py(sin) é factível a deposição de prata metálica (reação 3.20). Já a reação (3.22) é possível, somente, na pirita Py-01. E a reação (3.21) é improvável de ocorrer em todos os eletrodos, devido ao valor de U_T para o eletrodo $Ag_2S/S/Ag^+$ ser menor que o U_{bV} das amostras.

É importante lembrar que o critério de espontaneidade empregado refere-se ao sistema em circuito aberto. Pois quando é imposto um potencial as bandas de energia curvam-se, de modo a possibilitar a transferência de carga. Tanto é verdade que - na seção 3.4.4. - as reações (3.20) e (3.22) foram identificadas, em todos os sistemas estudados, durante a realização de ensaios potenciodinâmicos.

A Tabela 3.7. mostra que os eletrodos Py-01 e Mc apresentam densidade de portadores, relativamente, baixas a circuito aberto. É provável, que nesses eletrodos, a deposição da prata esteja comprometida pela pouca disponibilidade dos elétrons na superfície. Realmente, nos ensaios potenciodinâmicos das Figs. 3.36 e 3.42 não foi detectado o pico de corrente A_1 na primeira varredura. Confirmando-se, assim, que os eletrodos Py-01 e Mc possuem a circuito aberto elétrons abaixo da concentração crítica da nucleação do metal.

Para a pirita Py-03 e Py(sin) depositou-se prata metálica espontaneamente (Figs. 3.39 e 3.41), dessa forma, a condição necessária para iniciar-se a redução do íon Ag^+ é a densidade de portadores de carga $n_s > 10^6 \text{ cm}^{-3}$

O diagrama de energia e o valor de n_s do eletrodo Py-02 são favoráveis à formação de Ag a circuito aberto. Entretanto, o pico de corrente A_1 do voltamograma da Fig. 3.40 não surge na primeira varredura de potenciais como nas amostras Py-03 e Py(sin) (Figs. 3.39 e 3.41). Antes de se formular uma hipótese sobre o comportamento, aparentemente, anômalo da Py-02 é aconselhável fazer uma descrição do processo que gera o Ag_2S .

Foi comentado que somente o diagrama de energia da Py-01 indica que é possível, termodinamicamente, a reação (3.22) a circuito aberto. Porém, o valor baixo de n_s da pirita Py-01, quando $E = E_{CA}$, deve dificultar a reação de redução. Contudo, mesmo sendo desfavorável as propriedades dos semicondutores para as reações (3.21) e (3.22), o Ag_2S forma-se espontaneamente em todas as amostras (seção 3.4.4.). Assim sendo, a produção do sulfeto de prata não é controlado pelos parâmetros elétricos, pois a interação química do eletrólito com o substrato geraria o Ag_2S . Reações químicas entre

metais em solução com um semiconductor são conhecidas na literatura [110-112], inclusive a formação de um filme de Ag_2S sobre CdS [110].

Com os dados apresentados fica claro que:

- (i) a deposição do Ag é função dos parâmetros elétricos das amostras (E_{bp} e n_s).
- (ii) e por causa da reação de formação do Ag_2S ser de natureza química, o filme gerado de sulfeto de prata é controlado pelas impurezas que alteram a natureza química do semiconductor.

Nas observações da superfície das amostras, com microscópio de luz refletida, a pirita Py-02 foi a que se apresentou mais heterogênea. Estas heterogeneidades ocupam de 10 a 20 % da área do eletrodo, tendo sido identificados vários minerais (calcopirita, galena, pirrotita, entre outros). Resultados dos estudos da interação entre calcopirita com soluções contendo Ag^+ , sugerem que o íon reage rapidamente com o substrato produzindo Ag_2S [72]. Portanto, o fato da Py-02 não se comportar como a Py-03 e Py(sin) pode ser explicado pela presença dos minerais presentes, como por exemplo a calcopirita, os quais mudariam as características químicas do eletrodo. Ou seja, as propriedades elétricas favoráveis da pirita Py-02 para a deposição de Ag, não prevalecem sobre as características químicas da amostra propícias na formação do Ag_2S .

Todos os perfis potenciodinâmicos das amostras (Figs. 3.36, 3.39, 3.40, 3.41 e 3.42) não apresentam nenhum pico de corrente próximo de 0,83 V. É possível que a corrente a_1 encubra a presença da corrente relacionada com a reação (3.21). Porém, observando as densidades de portadores no potencial correspondente à reação (3.21), Tabela 3.7, pode-se especular com outra possibilidade: que o n_s dos eletrodos limita de forma considerável a reação de redução.

Na Tabela 3.7 verifica-se que no potencial de -0,33 V a ordem de grandeza da concentração de elétrons presentes na superfície é apreciável. Portanto, a redução da espécie Ag_2S (reação (3.22)) deve ser semelhante à que ocorreria em um substrato metálico, isto é, não há as restrições esperadas num semiconductor. A prova experimental desta suposição é a presença do pico C_2 nas Figs. 3.36, 3.39, 3.40, 3.41 e 3.42.

IMPLICAÇÕES DESTE TRABALHO

Evidentemente, o comportamento eletroquímico das amostras é complexo e, certamente, a descrição realizada não fornece uma compreensão completa de todos os processos envolvidos. Entretanto, os fenômenos relatados e os métodos empregados neste estudo, se reexaminados sob o aspecto multidisciplinar, possuem aplicações importantes. Por exemplo, a oxidação da pirita foi feita em condições de pH típicas às encontradas no dreno ácido das minas de carvão [9]. Como os produtos das alterações da pirita no dreno das minas causam, frequentemente, prejuízos ao meio ambiente, torna-se conveniente conhecer não somente os processos envolvidos na oxidação do mineral, mas também descrever-los de forma quantitativa. Nesse sentido, o modelo de duas camadas apresentado pode ser útil. Salienta-se que a abordagem empregada "pode ser útil", pois sabidamente os sistemas naturais são muito mais complicados que os estudados. Mas, necessariamente, a elucidação das alterações que ocorrem na pirita em ambiente natural requer a integração de informações interdisciplinares, e entre elas, imprescindivelmente, as físico-químicas. Outro exemplo de aplicação dos resultados obtidos, é no aperfeiçoamento dos mecanismos de gênese de metais. Os estudos de metalogênese convencionais consideram a influência da pressão, composição química e temperatura na precipitação dos íons metálicos e, de uma forma geral, não levam em conta a influência das propriedades da superfície do substrato [113]. Somente, nas últimas duas décadas é que focalizou-se a atenção nas propriedades interfaciais dos minerais [114-118]. Os resultados obtidos confirmam a opinião de vários autores [114-118]: que a condutividade dos sulfetos desempenham um papel importante na deposição de metais preciosos. Porém, os dados deste trabalho pela primeira vez provam que as propriedades semicondutoras da pirita influem nas espécies depositadas de prata. O reconhecimento da importância das propriedades físicas e químicas do estado sólido, na deposição de metais preciosos, traz como consequência uma reavaliação dos mecanismos de precipitação hidrotermal [118]. Por outro lado, a metodologia empregada permite prever a espécie de prata que se deposita sobre uma determinada amostra de pirita. Esta informação possui interesse não somente sob o aspecto geológico, mas também do ponto de vista metalúrgico. Pois o fato de conhecer de antemão o tipo de interação que ocorrerá no sistema FeS_2/Ag^+ , pode auxiliar na escolha da melhor técnica de extração hidrometalúrgica.

As seguintes conclusões são fundamentadas em dados obtidos empregando várias amostras de FeS_2 (que possuíam diferentes estruturas cristalinas e composições químicas), usando ensaios eletroquímicos (medidas de potencial a circuito aberto e de capacitância elétrica, técnicas de polarização linear, de voltametria cíclica e fotoeletroquímicas, e experimentos que combinavam perturbações potencioestáticas e voltamétricas) e microanálises por raio-X.

- (1) O potencial de corte anódico e a composição química das amostras influenciam a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A potencial constante a geração do hidróxido de ferro e a sua dissolução tendem para um processo estacionário.
- (2) Em $E_{\lambda a} = 0,80 \text{ V}$ todos os eletrodos formam maior quantidade de S do que SO_4^{2-} . Para potenciais de corte maiores que $0,80 \text{ V}$ forma-se mais SO_4^{2-} do que S. O fato da produção de S ser maior que a de SO_4^{2-} , em $0,80 \text{ V}$, traz como consequência uma maior reversibilidade eletroquímica.
- (3) A reação de formação do S é basicamente influenciada pelo potencial de corte e pela composição química dos minerais. Porém, a reação responsável pela geração do SO_4^{2-} apresenta uma maior dependência da estrutura cristalina do FeS_2 .
- (4) Os desvios na estequiometria (intrínsecos à amostra, como no caso da pirita sintética, ou gerados pela dissolução eletroquímica e/ou química) favorecem a geração de polissulfeto. Medidas de potencial a circuito aberto e voltamétricas revelam o caráter metaestável do polissulfeto formado, e as cargas envolvidas indicam que, provavelmente, o polissulfeto tem a fórmula Fe_2S_7 .
- (5) Baseado em ensaios fotoeletroquímicos, duas hipóteses foram formuladas:
 - (i) a presença de compostos químicos, polissulfetos e hidróxido de ferro, e
 - (ii) mudanças na estequiometria e/ou aniquilamentos dos defeitos da rede cristalina são responsáveis pela fotossensibilidade na pirita.Somente a segunda hipótese foi confirmada pelos resultados experimentais, dessa forma a dissolução (química ou eletroquímica) é a principal causa do aumento na fotocorrente detectada.
- (6) As cargas obtidas e as microanálises por raio-X mostram que o filme formado, a potencial constante, possui duas camadas:
 - (i) uma porosa formada, basicamente, por $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e S e
 - (ii) outra compacta, que não possui uma estequiometria definida (representada por Fe_xS_y onde $y/x < 2$), localizada mais internamente.

- (7) A cinética de crescimento do filme foi quantificada segundo o modelo paralinear, num amplo intervalo de pH e potenciais (de $3,4 \leq \text{pH} \leq 5,9$ com $E = 0,80 \text{ V}$, e de $0,80 \text{ V} \leq E \leq 1,00 \text{ V}$ com $\text{pH} = 4,5$). Inicialmente a velocidade de crescimento do filme apresenta uma dependência parabólica passando para uma cinética linear. A relação linear da carga de oxidação com o tempo é interpretada da seguinte forma: a camada Fe_xS_y possui uma espessura constante devido ao fato que a interfase $\text{Fe}_x\text{S}_y/\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{S}/\text{eletrólito}$ se corrõe com a mesma velocidade de formação da interfase interna $\text{FeS}_2/\text{Fe}_x\text{S}_y$.
- (8) As energias de ativação obtidas experimentalmente, relacionadas com a formação da interfase $\text{FeS}_2/\text{Fe}_x\text{S}_y$ e a dissolução da interfase $\text{Fe}_x\text{S}_y/\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{S}/\text{eletrólito}$, são características de processos que não são controlados por transporte de massa em solução.
- (9) Determinou-se a variação do parâmetro k_L , do modelo paralinear, com o potencial aplicado e com o pH:
- (i) $k_L = A \exp(E/B)$, onde $A = 2,32 \times 10^{-8} \text{ mC s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e $B = 15,45 \text{ V}^{-1}$, e
 - (ii) $\log k_L = -1,82 + 0,25 \text{ pH}$.
- A influência do potencial e do pH mostram que k_L é uma constante aparente de velocidade de oxidação da interfase $\text{Fe}_x\text{S}_y/\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{S}/\text{eletrólito}$.
- (10) O mecanismo de duas camadas de Meyer, adaptado para as condições experimentais empregadas, permitiu deduzir as funções $k_L(E)$ e $\log k_L(\text{pH})$:
- (i) $k_L = \{(k_I P_I)/(P_{II} [\text{H}^+])^{\alpha_I/2}\} \exp(E \alpha_I F/RT)$ e
 - (ii) $\log k_L = \{\log(k_I P_I/P_{II}) + (E \alpha_I F)/(2,3 RT)\} + (\alpha_I/2) \text{ pH}$.
- Da comparação entre as equações empíricas e teóricas obtem-se que $\alpha_I F/RT = 15,45 \text{ V}^{-1}$ e que $\alpha_I/2 = 0,25$, portanto, de ambas expressões obtem-se que $\alpha_I \cong 0,5$. O valor do coeficiente de transferência, próximo de 0,5, foi confirmado empregando-se valores de coeficientes de Tafel de vários autores.
- (11) Segundo o modelo cinético, proposto para explicar a corrosão de interfase $\text{Fe}_x\text{S}_y/\text{eletrólito}$, admite-se que ocorrem simultaneamente a oxidação de íons ferroso em férrico
- $$\text{Fe}^{2+} + \text{h}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$$
- e a reação, provavelmente em quase equilíbrio, do S_2^{2-}
- $$\text{S}_2^{2-} + 4 \text{h}^+ + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{I}$$

gerando o intermediário I - quimicamente desconhecido - que numa etapa posterior daria origem a uma série de sulfo compostos ($S_2O_2^{2-}$ e $S_2O_3^{2-}$, entre outros), que por sua vez gerariam S ou SO_4^{2-} . Além do modelo ter sido corroborado pelas dados experimentais de $k_L(E)$ e $\log k_L(pH)$, o fato do mecanismo de oxidação do Fe^{2+}/Fe^{3+} não ser consecutiva às outras reações, está de acordo com a foto-seletividade da corrosão do FeS_2 observada.

- (12) As evidências eletroquímicas indicam que sulfeto de prata e prata metálica são os dois principais produtos formados, pela interação da superfície de FeS_2 com Ag^+ 10^{-3} M por 10 minutos, e que a natureza de depósitos (Ag ou Ag_2S) é determinada pela composição das amostras. Experimentos feitos com eletrodos que possuíam diferentes planos cristalinos, mas com a mesma composição, mostram que esses planos não tem efeito (observável eletroquimicamente) sobre a natureza química dos depósitos de prata.
- (13) Os elementos presentes em traços, especialmente o cobalto, influenciam a maioria dos resultados eletroquímicos observados, por causa do controle que exercem sobre as propriedades semicondutoras dos eletrodos.
- (14) A deposição da prata é dependente dos parâmetros elétricos das amostras. Por este motivo, é necessária uma concentração crítica de elétrons para dar início à nucleação do metal ($n_s > 10^6 \text{ cm}^{-3}$). Já para a reação de formação do Ag_2S - por causa de sua natureza química - não é controlada pelas propriedades elétricas do substrato, e sim pelas impurezas que alteram as propriedades químicas do semicondutor.

SUGESTÃO PARA
TRABALHO POSTERIOR

As investigações devem prosseguir com o estudo eletroquímico de um número maior de exemplares. Com uma amostragem mais representativa de minerais FeS_2 ter-se-á, provavelmente, novas relações de causa/efeito do comportamento interfacial da pirita. Por exemplo, encontrou-se uma relação unívoca entre a presença de cobalto/propriedades semicondutoras/comportamento eletroquímico, com outras amostras que tenham outras composições de elementos traços é possível encontrar novas propriedades químicas-elétricas-eletroquímicas. Outra estratégia que pode ser adotada é tentar dopar a superfície de amostras naturais com metais, por meio da deposição espontânea, e com esses eletrodos realizar os ensaios eletroquímicos.

O comportamento interfacial da pirita deve ser estudada em soluções contendo metais preciosos (como ouro) e, se possível, na presença de ligantes químicos (como Cl^-). Com esse procedimento pretende-se chegar o mais perto possível - de um ponto de vista ideal - à composição de fluídos hidrotermais, e simular situações que ocorreram na formação de jazidas. A ação de uma determinada superfície pode ser, eventualmente, alterada pelo contato com outros minerais. Por essa razão, não basta estudar a interação de uma superfície isolada do contato com outros constituintes de uma rocha. Torna-se, assim, aconselhável trabalhar com eletrodos de pasta de carbono, onde serão estudadas estas interações. Do que foi dito se conclui, que a presente tese representa um pequeno passo apenas num vasto território inexplorado.

2023

2023

RESUMO

Realizaram-se estudos do comportamento eletroquímico de eletrodos de dissulfeto de ferro em meio ácido desaerado. Os eletrodos foram construídos a partir de várias amostras: uma marcassita e três piritas de origem natural, e uma pirita sintética. Foram determinadas as características físicas e químicas das amostras (como a cristalinidade, a presença de fraturas e de cristais intercrescidos, concentração de elementos traços e da relação Fe/S nas amostras), e verificou-se que todas as amostras apresentavam "imperfeições físicas e químicas". Interpretações termodinâmicas e cinéticas, da estabilidade dos eletrodos foram feitas, a partir dos dados obtidos por medidas de potencial a circuito aberto, de capacitância elétrica, de polarização linear, voltamétricas, fotoeletroquímicas, experimentos que combinavam perturbações potencioestáticas e potenciodinâmicas, microscopia eletrônica de varredura e microanálises de raio-X por energia dispersiva. Os dados obtidos, em relação ao comportamento interfacial das amostras na presença de solução tampão de ácido acético-acetato, sugerem que:

- Durante o polimento é gerado um filme que é dependente da estrutura cristalina.
- O potencial de corte anódico e a composição química das amostras influenciam na formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- A reação de formação do S é basicamente influenciada pelo potencial de corte e pela composição química dos minerais. Porém, a reação responsável pela geração do SO_4^{2-} apresenta uma maior dependência da estrutura cristalina do FeS_2 .
- Os desvios na estequiometria (intrínsecos à amostra, como no caso da pirita sintética, ou gerados pela dissolução eletroquímica e/ou química) favorecem a geração de polissulfeto metaestável.
- As mudanças na estequiometria e/ou aniquilamentos dos defeitos da rede cristalina, são responsáveis pela fotossensibilidade observada na pirita.
- A foto-seletividade da corrosão da pirita é um indício de que a reação de oxidação do Fe^{2+} e do S_2^{2-} , presentes no FeS_2 , não são consecutivas.
- A potencial constante é formado um filme que possui duas camadas: $\text{FeS}_2/\text{Fe}_x\text{S}_y(\text{compacto})/\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{S}(\text{poroso})$. Num amplo intervalo de pH e potenciais (de $3,4 \leq \text{pH} \leq 5,9$ com $E = 0,80 \text{ V}$, e de $0,80 \text{ V} \leq E \leq 1,00 \text{ V}$ com $\text{pH} = 4,5$) foi quantificada a cinética de crescimento do filme segundo o modelo paralinéar, e obtiveram-se as equações empíricas de $k_L(E)$ e $\log k_L(\text{pH})$:
(i) $k_L = A \exp(E/B)$, onde $A = 2,32 \times 10^{-8} \text{ mC s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e $B = 15,45 \text{ V}^{-1}$, e
(ii) $\log k_L = -1,82 + 0,25 \text{ pH}$.

- A corrosão da pirita pode ser explicada em base do mecanismo de duas camadas de Meyer. Segundo o modelo cinético, simultaneamente, ocorre a oxidação de íons ferroso em férrico,

e a reação

e numa etapa posterior, o intermediário I (quimicamente desconhecido) dá origem a uma série de sulfo compostos ($\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, entre outros), que por sua vez gerariam S ou SO_4^{2-} . O modelo cinético desenvolvido prediz, com sucesso, a variação do parâmetro k_L (determinado pelo modelo paralinear) com o potencial e com o pH:

$$(i) \ k_L = \{(k_I P_I)/(P_{II} [\text{H}^+])^{\alpha_I/2}\} \exp(E \alpha_I F/RT) \text{ e}$$

$$(ii) \ \log k_L = \{\log(k_I P_I/P_{II}) + (E \alpha_I F)/(2,3 RT)\} + (\alpha_I/2) \text{ pH}.$$

Por meio das equações, empíricas e teóricas, foi calculado o coeficiente de transferência ($\alpha_I \cong 0,5$). Com valores de coeficientes de Tafel encontrados na literatura obteve-se o mesmo valor de α_I .

De ensaios realizados após os eletrodos terem permanecido por 10 minutos numa solução contendo prata 10^{-3} M verificou-se que:

- A natureza dos depósitos de Ag e/ou Ag_2S , formados pela interação da superfície de FeS_2 com Ag^+ , é determinada pela composição química das amostras. Experimentos feitos com eletrodos que possuíam diferentes planos cristalinos, mas com a mesma composição, mostram que esses planos não tem efeito observável eletroquimicamente sobre a natureza dos depósitos de prata.
- A deposição da prata é dependente dos parâmetros elétricos das amostras, sendo necessária uma concentração crítica de elétrons para dar início à nucleação do metal ($n_s > 10^6 \text{ cm}^{-3}$). Já para a reação de formação do Ag_2S - por causa de sua natureza química - não é controlada pelas propriedades elétricas do substrato, e sim pelas impurezas que alteram as propriedades químicas do semicondutor.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of iron disulfide electrodes was studied in deaerated acid media. The electrodes were made with several samples: one of marcassite, three of natural pyrite and one of synthetic pyrite. The physical and chemical properties (crystallinity, presence of fractures and intergrown crystals, concentration of elements present in traces and the Fe/S relation) of those samples were determined. All the samples presented both physical and chemical imperfections. Thermodynamic and kinetic interpretations of the stability of the electrodes were made supported by measurements of open circuit potentials, electric capacitance, linear polarization, voltammetry, and photoelectrochemical experiments combined with potentiostatic and potentiodynamic perturbations, scanning electron microscopy and X-ray microanalyses with energy dispersive. The data observed referring to the interfacial behavior of the samples in the presence of acetic acid-acetate buffer, suggest that:

- During the polishing a film, which depends on the crystalline structure, was generated.
- The formation of the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is influenced by the potential of the anodic cut and by the chemical composition of the samples.
- The formation of S is influenced, basically, by the potential of anodic cut and the chemical composition of the minerals. The reaction of SO_4^{2-} formation exhibits a higher dependence on the crystalline structure of the FeS_2 .
- The stoichiometric deviations (the exhibited extrinsic ones, as in the case of the synthetic pyrite, or the those generated by the electrochemical or chemical dissolution) favour the generation of metastable polysulfide.
- The changes in stoichiometry and/or the annihilation of the defects of the crystalline structure are responsible for the observed photosensitivity of the pyrite.
- The photo-selectivity of the corrosion process of the pyrites indicates that the oxidation reactions of the Fe^{2+} and the S_2^{2-} , present in FeS_2 are not consecutives.
- At constant potential a film with two layer is formed: $\text{FeS}_2/\text{Fe}_x\text{S}_y(\text{compact})/\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{S}(\text{porous})$. The kinetics of film growing in the $3.4 \leq \text{pH} \leq 5.9$ with $E = 0.80 \text{ V}$, and $0.80 \text{ V} \leq E \leq 1.00 \text{ V}$ with $\text{pH} = 4.5$ intervals is described by the paralineal model, and the following empirical equations for $k_L(E)$ and $\log k_L(\text{pH})$ were obtained:
 - (i) $k_L = A \exp(E/B)$, where $A = 2.32 \times 10^{-8} \text{ mC s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ e}$ $B = 15.45 \text{ V}^{-1}$, e
 - (ii) $\log k_L = -1.82 + 0.25 \text{ pH}$.

- The corrosion of pyrites can be explained by Meyer's two layers mechanism. According to the kinetic model reactions

occur simultaneously, and in a posterior step, intermediary I (chemically unknown) gives origin to a series of sulfo compounds ($\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, and others), which by their turn, yield S or SO_4^{2-} . The kinetic model predicts satisfactorily how parameter (based in the parilinear model) varies with potential and pH:

$$(i) k_L = \{(k_I P_I)/(P_{II} [\text{H}^+])^{\alpha_I/2}\} \exp(E - \alpha_I F/RT) e$$

$$(ii) \log k_L = \{\log(k_I P_I/P_{II}) + (E - \alpha_I F)/(2.3 RT)\} + (\alpha_I/2) \text{pH}.$$

By means of the theoretical and experimental expressions the value of the transfer coefficient was calculated. From the Tafel coefficients published in the literature the same value ($\alpha_I \cong 0.5$) was obtained.

Experiments carried out after maintaining the electrode for 10 minutes in a 10^{-3} M silver solution suggest that:

- The nature of the Ag and/or Ag_2S deposits formed by interaction of the FeS_2 surface with Ag^+ is determined by the chemical composition of the sample. Experiments performed with electrodes having different crystalline plans, and identical composition, showed no influences observable electrochemically of those planes on the nature of silver deposits.
- The deposition of silver depends on the electric parameters of the samples, and a critical concentration of the electrons is needed for the start of the nucleation of the metal ($n_s > 10^6 \text{ cm}^{-3}$). The reaction of Ag_2S formation - due to its chemical nature - is not controlled by the electric properties of the substrates, but by the impurities that alter the chemical properties of the semi-conductor.

SIMBOLOGIA

a	Constante de rede cristalina
A	Área aparente do eletrodo, exceto na Eq. (3.17) onde A é uma constante
B	Constante
C	Capacitância elétrica interfacial, exceto na Eq. (3.23) onde C é uma constante de integração
C_d	Capacitância elétrica da camada difusa
C_H	Capacitância elétrica da camada compacta
C_{sc}	Capacitância elétrica da região de carga espacial
d	Densidade da água a 4 °C
D	Densidade relativa, exceto nas Eqs. (3.26) e (3.27) onde D é uma constante
e	Carga elementar do elétron
E	Potencial aplicado
E_{bp}	Potencial de bandas planas
E_{CA}	Potencial medido a circuito aberto
E_f	Potencial final da varredura de potenciais
E_i	Potencial inicial da varredura de potenciais
$E_{j=0}$	Potencial de corrente zero

EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
E_T	Potencial termodinâmico
E_I	Fração do potencial aplicado que controla a reação presente na camada I
E_{II}	Fração do potencial aplicado que controla a reação presente na camada II
$E_{\lambda a}$	Potencial de inversão da varredura no sentido dos potenciais positivos
$E_{\lambda c}$	Potencial de inversão da varredura no sentido dos potenciais negativos
F	Constante de Faraday
I_E	Corrente medida no escuro
I_L	Corrente medida iluminando o eletrodo
j	Densidade de corrente, considerando a área aparente do eletrodo
j_I	Densidade de corrente proveniente da reação presente na camada I, considerando a área aparente do eletrodo
k	Constante de Boltzmann
k_L	Constante de velocidade linear
k_p	Constante de velocidade parabólica

k_I	Constante de velocidade da reação presente na camada I
M_c	Amostra de marcassita
M_{Fe}	Massa atômica do ferro
M_S	Massa atômica do enxofre
n_o	Concentração de portadores no semicondutor
n_s	Concentração de portadores na superfície do semicondutor
$n_{Fe(OH)_3}$	Quantidade de $Fe(OH)_3$ formada
n_s	Quantidade de S formada
$n_{SO_4^{2-}}$	Quantidade de SO_4^{2-} formada
N_A	Constante de Avogadro
pH	Logaritmo do recíproco da atividade de H^+
Py(sin)	Amostra de pirita sintética
Py-01	Amostra de pirita 01
Py-02	Amostra de pirita 02
Py-03	Amostra de pirita 03
P_I	Lei da ação das massas para reagentes e produtos que participam da reação presente na camada I

P_{II}	Lei da ação das massas para reagentes e produtos, com exceção do íon hidrogênio, que participam da reação presente na camada II
Q	Carga do eletrodo
Q_a	Carga anódica total
Q_c	Carga catódica total ($Q_c = Q_{cI} + Q_{cII}$)
Q_{cI}	Carga do pico de corrente c_I , tendo sido descontada a carga do pico c_I'
Q_{cII}	Carga do pico de corrente c_{II} , tendo sido descontada a carga do pico c_{II}'
R	Constante universal dos gases
R_P	Resistência à polarização
t	Tempo oxidação no potencial E
T	Temperatura absoluta
U_{bc}	Energia mínima da banda de condução do semiconductor em relação à energia do elétron no vácuo
U_{bv}	Energia máxima da banda de valência do semiconductor em relação à energia do elétron no vácuo
U_F	Energia do nível de Fermi do semiconductor em relação à energia do elétron no vácuo
U_T	Energia termodinâmica de uma reação, em relação à energia do elétron no vácuo

v	Velocidade de varredura
x	Desvio estequiométrico
α_l	Coeficiente de transferência da reação presente na camada l
$\varepsilon \varepsilon_0$	Produto da constante dielétrica relativa do semicondutor com a permissividade no vácuo
$\Delta\varphi$	Potencial elétrico através da interface
$\Delta\varphi_d$	Potencial elétrico através da camada difusa
$\Delta\varphi_H$	Potencial elétrico através da camada de Helmholtz
$\Delta\varphi_{sc}$	Potencial elétrico através da região de carga espacial do semicondutor

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Chen, J-M. Zen, F-R.F. Fan e A.J. Bard, *J. Phys. chem.*, **95**(1991)3682.
- [2] H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, **58**(1975)265.
- [3] S.B. Lawani e M.J. Shami, *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986)1364.
- [4] C.A. Vincent, "Modern Batteries", Edward Arnold Ltd., Londres, (1984)182.
- [5] A. Briceno e S. Chander, *Int. J. Miner. Process.*, **24**(1988)73.
- [6] S.B. Lalvani e M. Shami, *J. Mater. Sci.*, **22**(1987)3503.
- [7] I.C. Hamilton e R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **118**(1981)327.
- [8] L.K. Bailey e E. Peters, *Can. Metall. Quarterly*, **15**(1976)333.
- [9] R.T. Lowson, *Chem. Rev.*, **82**(1982)461.
- [10] W.M. Aston, *Can. Min. J.*, **95**(1974)59.
- [11] R.E. Meyer, *J. Electroanal. Chem.*, **101**(1979)59.
- [12] E. Ahlberg, K.S.E. Forssberg e X. Wang, *J. Appl. Electrochem.*, **20**(1990)1033.
- [13] D. Michell e R. Woods, *Aust. J. Chem.*, **31**(1978)27.
- [14] T. Biegler e D.A. Swift, *Electrochim. Acta*, **24**(1979)415.
- [15] B.E. Conway, J.C.H. Ku e F.C. Ho, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**(1980)357.
- [16] A. Andriamanana e M. Lamanche, *Electrochim. Acta*, **28**(1983)177.
- [17] K.A. Radyushkina, V.E. Vigdergauz, M.R. Tarasevich e V.A. Chanturiya, *Elektrokhimiya*, **22**(1986)1394.
- [18] K.K. Mishra e K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1988)2502.
- [19] O. Leclerc e D. Bauer, *Analisis*, **18**(1990)272.
- [20] J.R. Mycroft, G.M. Bancroft, N.S. McIntyre, J.W. Lorimer e I.R. Hill, *J. Electroanal. Chem.*, **292**(1990)139.
- [21] J. Pang, A. Briceno e S. Chander, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990)3447.
- [22] D. Fornasiero, V. Eijt e J. Ralston, *Colloids Surfaces*, **62**(1992)63.
- [23] M. Sato, *Econ. Geol.*, **55**(1960)1202.
- [24] E.G. Vasil'yeva, G.A. Gorbato, V.G. Kruglova e O.V. Shcherbak, *Geokhimiya*, (1)(1990)36.
- [25] E. Peters e H. Majima, *Can. Metall. Quarterly*, **7**(1968)111.
- [26] S.B. Lalvani, B.A. DeNeve e A. Weston, *Corrosion*, **47**(1991)55.
- [27] R.M. Garrels e M.E. Thompson, *Am. J. Sci.*, **258A**(1960)57.
- [28] M.B. Goldhaber, *Am. J. Sci.*, **283**(1983)193.
- [29] D. Bauer e O. Leclerc, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **305**(1987)1267.

- [30] B.E. Taylor, M.C. Wheeler e D.K. Nordstrom, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**(1984)2669.
- [31] D. Brion, *Appl. Surface Sci.*, **5**(1980)133.
- [32] A.N. Buckley e R. Woods, *Appl. Surface Sci.*, **27**(1987)437.
- [33] J.B. Hiskey, P.P. Phule e M.D. Pritzker, *Metall. Trans.*, **18B**(1987)641.
- [34] J.P. Baltrus e A. Proctor, *Appl. Surf. Sci.*, **44**(1990)147.
- [35] S.B. Turcotte e R.E. Benner, *J. Electroanal. Chem.*, **347**(1993)195.
- [36] X. Zhu, J. Li, D.M. Bodily e M.E. Wadsworth, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(1993)1927.
- [37] C.M. Eggleston e M.F. Hochella Jr., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(1990)1511.
- [38] C.M. Eggleston e M.F. Hochella Jr., *American Mineralogist*, **77**(1992)221.
- [39] H. Tamura, K. Goto e M. Nagayama, *Corrosion Sci.*, **16**(1976)197.
- [40] G.W. Luther III, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**(1987)3193.
- [41] A.N. Buckley e R. Woods, *Appl. Surf. Sci.*, **17**(1984)401.
- [42] A.N. Buckley e R. Woods, *Aust. J. Chem.*, **37**(1984)2403.
- [43] A.N. Buckley, I.C. Hamilton e R. Woods, *J. Appl. Electrochem.*, **14**(1984)63.
- [44] A.N. Buckley e R. Woods, *Appl. Surf. Sci.*, **22/23**(1985)280.
- [45] A.N. Buckley e R. Woods, *Appl. Surf. Sci.*, **20**(1985)472.
- [46] A.N. Buckley, *Aust. J. Chem.*, **40**(1987)231.
- [47] S. Chander e A. Briceno, *Minerals and Metallurgical Processing*, **4**(1987)171.
- [48] J.T. Woodcock, *Proc. Australas. Inst. Min. Metall. Proc.*, **47**(1961)198.
- [49] T. Nagai e H. Kiuchi, *J. Inst. Min. Metall. Japan*, **91**(1975)547.
- [50] J.E. Dutrizac e R.J.C. MacDonald, *Minerals Sci. Eng.*, **6**(1974)59.
- [51] E. Najdeker e E. Bishop, *J. Electroanal. Chem.*, **41**(1973)79.
- [52] N. Ramasubramanian, *J. Electroanal. Chem.*, **64**(1975)21.
- [53] F. Johnston e L. Mcamish, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**(1973)112.
- [54] T. Nagai e H. Kiuchi, *J. Inst. Min. Metall. Japan*, **90**(1974)1040.
- [55] K.K. Mishra e K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1988)1898.
- [56] T. Biegler, *J. Electrochem. Soc.*, **70**(1976)265.
- [57] D. Frost, W.R. Leeder, R.L. Tapping e B. Wallband, *Fuel*, **56**(1977)277.
- [58] A. Ennaoui, S. Fietcher, W. Jaegermann e H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986)97.

- [59] G. Remond, P.H. Holloway, e C. Le Gressus, *Scanning Electron Microsc.*, **1**(1981)483.
- [60] C. Gutierrez e P. Salvador, *J. Electroanal. Chem.*, **138**(1982)457.
- [61] R.J. Randall, P.J. Wostwicz e B.W. Faughnam, *Solid State Commum.*, **18**(1976)1409.
- [62] S.M. Wilhelm, J. Vera e N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **130**(1983)2129.
- [63] Y. Ramprakash, D.F.A. Koch e R. Woods, *J. Appl. Electrochem.*, **21**(1991)531.
- [64] C.O. Moses e J.S. Herman, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**(1991)471.
- [65] M.S. Sakharova, Yu.A. Batrakova e S.K. Ryakhovskaya, *Geochim. Int.*, **12**(1975)84.
- [66] M.S. Sakharova, Yu.A. Batrakova e S.K. Ryakhovskaya, *Geochim. Int.*, **13**(1976)160.
- [67] E.J. Gilles e G.M. Bancroft, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**(1986)1455.
- [68] A. Starling, J.M. Gilligan, A.H.C. Carter, R.P. Foster e R.A. Saunders, *Nature*, **340**(1989)298.
- [69] X. Wang, K.S.E. Forssberg e N.J. Bolin, *Scand. J. Metall.*, **18**(1989)262.
- [70] H.G. Linge, "Hidrometallurgy", **2**(1976) pág. 51 e 219.
- [71] P.B. Munoz, J.D. Miller e M.E. Wadsworth, *Metall. Trans. B*, **10B**(1979)149.
- [72] J.D. Miller e H.Q. Portilho, *Dev. Miner. Process.*, **2**(1981)851.
- [73] J.B. Hiskey e M.D. Pritzker, *J. Appl. Electrochem.*, **18**(1988)484.
- [74] A.N. Buckley, H.J. Wouterlood e R. Woods, *J. Appl. Electrochem.*, **19**(1989)744.
- [75] G. Springer, *Trans. Inst. Min. Metall.*, **79C**(1970)11.
- [76] W. Jaegermann e H. Tributsch, *J. Appl. Electrochem.*, **13**(1983)743.
- [77] K.K. Mishra e K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(1992)749.
- [78] V. Antonucci, A.S. Aricò, I. Ielo, E. Modica, G. Candiano, G. Monforte, N. Giordano e L. Antonucci, *Electrochim. Acta*, **38**(1993)123.
- [79] S. Fiechter, M. Birkholtz, A. Hartmann, P. Dulski, M. Giersig e H. Tributsch, *J. Mater. Res.*, **7**(1992)1829.
- [80] R.J. Biernat e G. Robins, *Electrochim. Acta*, **17**(1972)1261.
- [81] R.M. Garrels e C.L. Christ, "Solutions, Minerals, and Equilibria", Harper & Row, Nova York, **7**(1965).
- [82] J.R. Gardner e R. Woods, *Int. J. Miner. Process.*, **6**(1979)1.

- [83] J.R. Gardner e R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **100**(1979)447.
- [84] K.A. Radyushikina, V.E. Vidergauz, M.R. Tarasevich e V.A. Chanturiya, *Elektrokhimiya*, **22**(1986)1394.
- [85] E. Peters, *Met. Trans. B*, **7B**(1976)505.
- [86] J.B. Murowchick e H.L. Barnes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**(1986)2615.
- [87] J.C. Ward, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, **20**(1970)175.
- [88] R. Schieck, A. Hartmann, S. Fiechter, R. Könenkamp e H. Wetzel, *J. Mater. Res.*, **5**(1990)1567.
- [89] C. Liu, C. Pettenkofer e H. Tributsch, *Surf. Sci.*, **204**(1988)537.
- [90] A. Ennaoui e H. Tributsch, *Sol. Energy Mater.*, **14**(1986)461.
- [91] F. Möllers e R. Memming, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **76**(1972)469.
- [92] F. Möllers, H.J. Tolle e R. Memming, *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1974)1160.
- [93] S.R. Morrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978)1417.
- [94] S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, Nova York, 1980.
- [95] Yu. V. Pleskov e Yu. Ya. Gurevich, "Semiconductor Photoelectrochemistry", Consultants Bureau, Nova York, 1986.
- [96] D.E. Husk e M.S. Seehra, *Solid State Commun.*, **27**(1978)1147.
- [97] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **52**(1974)313.
- [98] A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Goslowsky e H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.*, **132**(1985)1579.
- [99] A.J. Bard e M.S. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1977)1706.
- [100] H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, **82**(1977)133.
- [101] H. Gerischer, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**(1978)1422.
- [102] S-M Park e M.E. Barber, *J. Electroanal. Chem.*, **99**(1979)67.
- [103] E.W. Haycock, *J. Electrochem. Soc.*, **106**(1959)771.
- [104] D.W. Price, G.W. Warren e B. Drouven, *J. Appl. Electrochem.*, **16**(1986)719.
- [105] S. Glasstone, K.J. Laidler e H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, Londres, (1941)525.
- [106] E.A. Gulbransen e W.S. Wyson, *J. Physik. chem.*, **51**(1947)1087.
- [107] J.D. Klein e R.T. Shuey, *Geophysics*, **43**(1978)1222.
- [108] S. Kunori e F. Ishii, *Nippon Kogyo Kaishi*, **79**(1963)35.
- [109] G.W. Warren, B. Drouven e D.W. Price, *Metall. Trans. B*, **15B**(1984)235.

- [110] P. Bindra, H. Gerischer, e D.M. Kolb, J. Electrochem. Soc., **124**(1977)1012.
- [111] W.F. Tseng e I.G. Greenfield, Phys. Status Solidi A, **26**(1974)643.
- [112] J. Borders, J. Electrochem. Soc., **123**(1976)37.
- [113] H.L. Barnes, "Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits", Jhon Wiley & Sons, Nova York, (1979).
- [114] A.C. Mironov, S.M. Zhmodik e E.A. Maksimova, Geochem. Int., **18**(1981)153.
- [115] G.E. Jean e G.M. Bancroft, Geochim. Cosmochim. Acta, **49**(1985)979.
- [116] M.M. Hyland e G.M. Bancroft, Geochim. Cosmochim. Acta, **53**(1989)367.
- [117] A. Starling, J.M. Gilligan, A.H.C. Carter, R.P. Foster e R.A. Saunders, Nature, **340**(1989)298.
- [118] S.W. Knipe, R.P. Foster e C.J. Stanley, Trans. Instn. Min. Metall., **101**(1992)B83