

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA INTERAÇÃO FeS_2 / ÍONS Hg^{2+}

*W. A. Moreira^a, T. Rabóczkay^a, B. F. Giannetti^{*b}, S. H. Bonilla^b, C. M. V. B. Almeida^b*

(a) Instituto de Química da Universidade de São Paulo, PO BOX 26077, 05599-970, SP, Brasil.

(b) Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista, LaFTA Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada. R. Dr. Bacelar 1212, 04026-002, São Paulo, SP, Brasil.

Resumo: Eletrodos de pirita natural moída foram mergulhados em solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3} M em temperatura ambiente. Os eletrodos foram retirados e lavados, e foi registrado o perfil potenciodinâmico em meio ácido tampão ($\text{pH} = 4,5$). Foram obtidos também os voltamogramas do metacinábrio ($\text{HgS}_{(\text{preto})}$), cinábrio ($\text{HgS}_{(\text{vermelho})}$), e da mistura pirita/cinábrio. Os resultados experimentais permitem discutir os prováveis processos e espécies que são geradas na interação espontânea de íons mercúrio com pirita.

Palavras-chave: FeS_2 , pirita natural, espécies de mercúrio, voltametria.

Introdução: A pirita entre outros sulfetos minerais, destaca-se por sua capacidade de fixar tanto mercúrio elementar quanto íons mercúrio [1]. Jean et. al. [2], empregando técnicas espectroscópicas, fizeram uma tentativa de caracterizar a superfície de alguns sulfetos minerais (FeS_2 , ZnS , PbS e Fe_{1-x}S), após sua interação com íons (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+}). Os resultados obtidos não permitiram identificar as espécies adsorvidas em FeS_2 , após sua interação com íons mercúrio (II). Somente dois trabalhos visando a caracterização eletroquímica (complementada por microscopia eletrônica de varredurada e espectroscopia fotoeletrônica de raio X) da superfície da pirita após sua interação com íons Hg^{2+} são encontrados na literatura [3,4]. Contudo ainda permanece desconhecida a natureza das espécies de mercúrio formadas. Há controvérsias na literatura a respeito da formação ou não de sulfeto de mercúrio na superfície do mineral.

Neste contexto, o presente trabalho traz resultados eletroquímicos interessantes que permitem discutir os prováveis processos e espécies geradas espontaneamente na interfase $\text{FeS}_2/\text{Hg}^{2+}$.

Parte experimental: Para as medidas eletroquímicas foi empregado um sistema constituído por um potenciostato/galvanostato, (AUTOLAB/PGSTAT 20). Na preparação das soluções foi utilizada água destilada filtrada em um purificador (Mili Q Academic/Milipore). A solução tampão de ácido acético e acetato de sódio (HOOCCH_3 0,25M + NaOOCCH_3 0,25M; $\text{pH} = 4,5$) foi empregada como solução de trabalho. Construiram-se eletrodos de pasta de carbono com pirita moída, cinábrio, metacinábrio e mistura pirita/cinábrio. Foram realizados dois grupos de ensaios: (A) Eletrodo de pirita mantido a circuito aberto (em solução $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-3} M, sem desarrear à temperatura ambiente); após um intervalo de tempo o eletrodo era retirado e lavado vigorosamente com água destilada; e mergulhava-se na solução de trabalho e obtinha-se o espectro eletroquímico da interfase. (B) obtenção dos voltamogramas dos eletrodos de cinábrio, metacinábrio e da mistura pirita/cinábrio na solução de trabalho. A perturbação eletroquímica empregada iniciava-se no potencial a circuito aberto em direção à região negativa de potenciais com potencial de limite catódico igual a - 0,8V e potencial de limite anódico de 0,85V. Todos os ensaios foram realizados a 20 mV/s, à temperatura ambiente, em meio desaerado sem agitação.

*e-mail: biafgian @ unip-objetivo.br

Resultados e Discussão: A Fig.1 mostra o voltamograma da pirita, partindo do potencial de circuito aberto, varrendo inicialmente em direção à região mais negativa de potenciais. Este perfil potenciodinâmico é semelhante ao apresentado por Hamilton e Woods [5] no mesmo valor de pH. Após a interação da pirita com $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \ 10^{-3}\text{M}$ observa-se que o potencial a circuito aberto fica mais positivo, o que mostra um enobrecimento da superfície do mineral. A Fig.2 mostra um detalhe da região de potenciais entre $-0,7\text{V}$ e $0,6\text{V}$ do voltamograma da pirita após ter permanecido imersa na solução contendo íons mercurio (II).

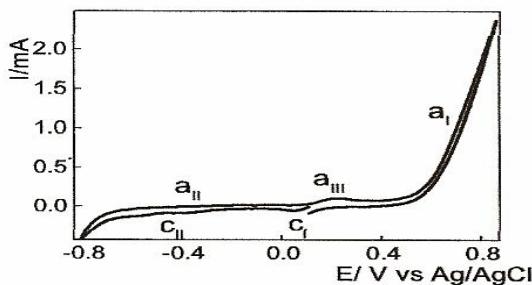
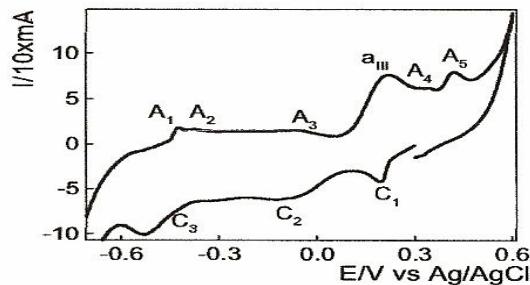
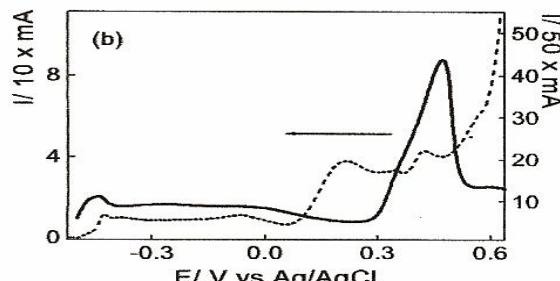
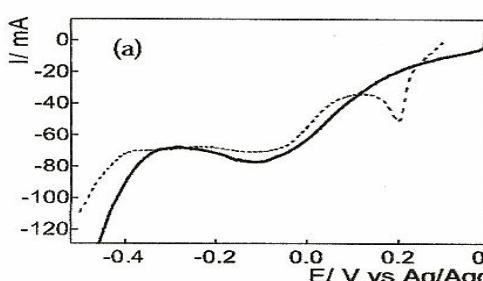


Fig.1 Curva I/E da pirita

Fig.2 Voltamograma cíclico da pirita após interação com íons $\text{Hg}^{2+} \ 10^{-3}\text{M}$ por 30 minutos.

A presença de um grande número de picos de corrente anódicos e catódicos observados na Fig.2 dá conta da complexidade da interfase pirita/íons mercurio(II). O voltamograma do metacinátrio mostra algumas semelhanças com os obtidos com pirita após sua interação com íons Hg^{2+} . Nota-se que o potencial a circuito aberto (aproximadamente $0,38\text{V}$) é próximo daquele verificado pela pirita após a interação com íons mercurio ($0,30\text{V}$). A Fig.3a. mostra um detalhe da região catódica do voltamograma da pirita, após sua interação com íons Hg^{2+} (linha pontilhada) e do voltamograma do metacinátrio (linha cheia). Iniciando a varredura em direção a região mais negativa de potenciais nota-se um largo pico catódico a $-0,12\text{V}$ em ambos voltamogramas. Na Fig. 3b. são apresentadas as correntes anódicas do mesmo voltamograma da Fig.3a. Percebe-se que os perfis potenciodinâmicos dos dois ensaios apresentam picos de corrente em comum.

Fig.3 Detalhe do voltamograma da pirita após sua interação com $\text{Hg}^{2+} \ 10^{-3}\text{M}$ por 30 minutos. (-----) sobreposto ao voltamograma do metacinátrio (—) (a) região catódica, (b)região anódica.

Os voltamogramas do cinábrio Fig.4 não mostram nenhuma semelhança com o perfil potenciodinâmico apresentado pela pirita após sua interação com Hg^{2+} .

O potencial de circuito aberto do cinábrio neste meio é aproximadamente 0,12V menor do que o potencial do metacinábrio. Na Fig.5 observa-se o voltamograma padrão da pirita (linha pontilhada) e o voltamograma obtido com um eletrodo construído a partir da mistura de pirita e cinábrio (linha cheia). Nestes ensaios observa-se que as duas curvas I/E são semelhantes, não sendo observados novos processos anódicos e catódicos.

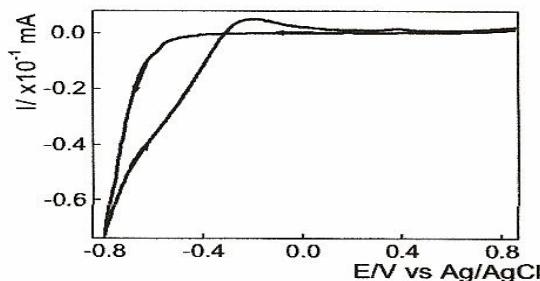


Fig.4 Voltamograma cíclico do cinábrio.

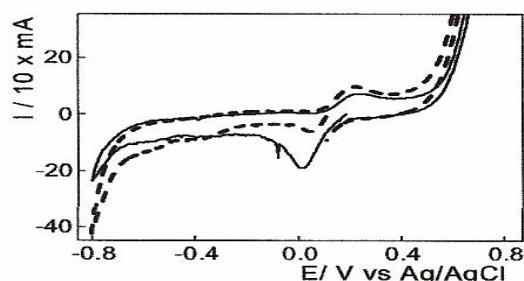


Fig.5 Detalhe do voltamograma da mistura pirita / cinábrio (—) sobreposto ao voltamograma típico da pirita (----)

Conclusão

A interação FeS_2 /íons mercúrio é bastante complexa. Os dados experimentais dão conta de que mais de uma espécie de mercúrio se forma na superfície do mineral. Entre as duas espécies de HgS empregadas (metacinábrio e cinábrio), o metacinábrio possui maior reatividade eletroquímica. O comportamento eletroquímico da pirita, após sua interação com íons mercúrio, apresenta semelhanças ao comportamento apresentado pelo metacinábrio. Tanto os ensaios realizados com o eletrodo de pirita, após sua interação com Hg^{2+} , quanto aqueles efetuados com metacinábrio mostram dois picos anódicos na região de potenciais onde termodinamicamente espera-se que ocorra a oxidação do Hg^0 , passando para Hg^+ e Hg^{2+} . Estes resultados indicam que tanto o HgS quanto outras espécies de mercúrio, são reduzidos, a Hg^0 na solução de trabalho. Os dados obtidos a partir da mistura pirita/cinábrio, dão evidências de que a formação de sulfeto de mercúrio na interface pirita/íons Hg^{2+} , pode estar relacionada ao metacinábrio. Ensaios com técnicas espectroscópicas complementares são necessários para confirmar esta conclusão.

Agradecimentos: Os autores agradecem à Fapesp (projeto 95/9333-2) e à Vice Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação da UNIP.

Referências

- [1] J.R. Brown, G. M. Bancroft, W.S. Fyfe e R. E. N MacLean, Environ.Sci.Tech., **13**(1979)1142.
- [2] G.E. Jean e G. Michael Bancroft Geochim. Cosmochim. Acta, **50**(1986)1455.
- [3] M. Perdicakis, N. Grosselin, J. Bessière Anal.Chim.Acta, **385**(1999)467.
- [4] A.Walcarius, J. Devoy, J. Bessière. Environ. Sci. Technol., **23**(1999)4278.
- [5] C. Hamilton e R. Woods, J. Electroanal. Chem., **118**(1981)327.