

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA INTERAÇÃO  $\text{FeS}_2$ / ÍONS  $\text{Hg}^{2+}$ 

W. A. Moreira<sup>a</sup>, T. Rabóczkay<sup>a</sup>, B. F. Giannetti<sup>\*b</sup>, S. H. Bonilla<sup>b</sup>, C. M. V. B. Almeida<sup>b</sup>

(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 (pH = 4,5). Foram obtidos também os voltamogramas do metacínábrio ( $\text{HgS}_{(\text{preto})}$ ), 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:**  $\text{FeS}_2$ , 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 ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  e  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), após sua interação com íons ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ). Os resultados obtidos não permitiram identificar as espécies adsorvidas em  $\text{FeS}_2$ , 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  $\text{Hg}^{2+}$  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 ( $\text{HOOCCH}_3$  0,25M +  $\text{NaOOCCH}_3$  0,25M; pH = 4,5) foi empregada como solução de trabalho. Construíram-se eletrodos de pasta de carbono com pirita moída, cinábrio, metacínábrio 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 desarear 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, metacínábrio 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 desareado 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 mercúrio (II).

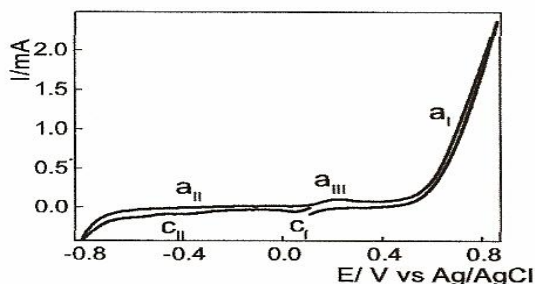
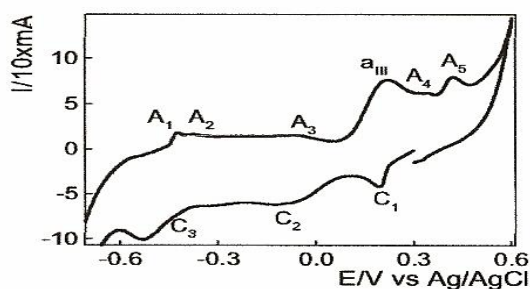
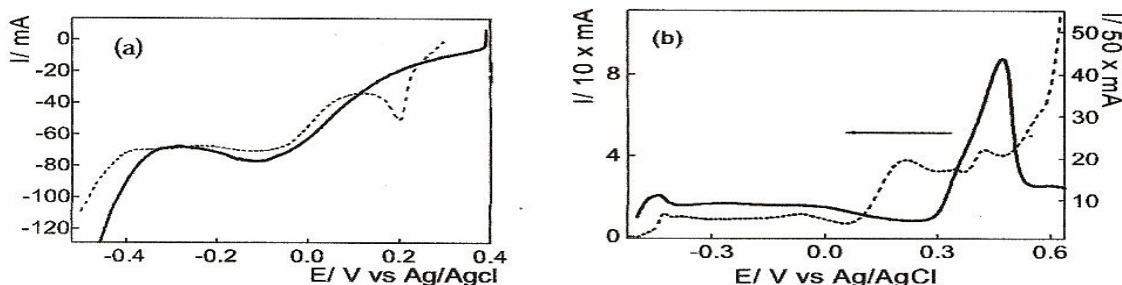


Fig.1 Curva I/E da pirita

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 picos de corrente anódicos e catódicos observados na Fig.2 dá conta da complexidade da interfase pirita/íons mercúrio(II). O voltamograma do metacínabrio mostra algumas semelhanças com os obtidos com pirita após sua interação com íons  $\text{Hg}^{2+}$ . Nota-se que o potencial a circuito aberto (aproximadamente  $0,38\text{V}$ ) é próximo daquele verificado pela pirita após a interação com íons mercúrio ( $0,30\text{V}$ ). A Fig.3a. mostra um detalhe da região catódica do voltamograma da pirita, após sua interação com íons  $\text{Hg}^{2+}$  (linha pontilhada) e do voltamograma do metacínabrio (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 metacínabrio (—) (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 metacínábrio. 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.

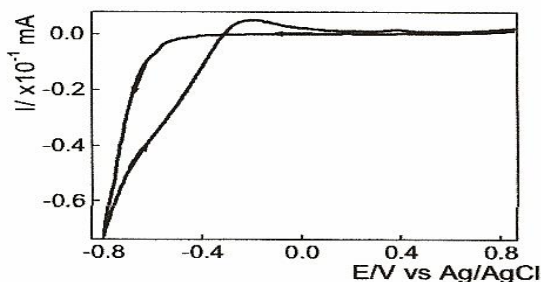


Fig.4 Voltamograma cíclico do cinábrio.

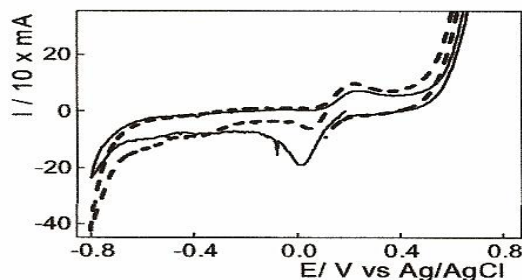


Fig.5 Detalhe do voltamograma da mistura pirita / cinábrio (—) sobreposto ao voltamograma típico da pirita (-----)

### 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 (metacínábrio e cinábrio), o metacínábrio possui maior reatividade eletroquímica. O comportamento eletroquímico da pirita, após sua interação com íons mercúrio, apresenta semelhanças ao comportamento apresentado pelo metacínábrio. Tanto os ensaios realizados com o eletrodo de pirita, após sua interação com  $Hg^{2+}$ , quanto aqueles efetuados com metacínábrio 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 metacínábrio. 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.