

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

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

**Cecilia M. Villas Bôas de Almeida**

TESE DE DOUTORADO

**Tibor Rabóczkay**  
ORIENTADOR

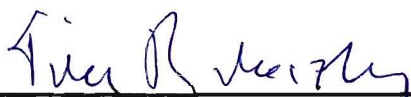
**SÃO PAULO**  
**1999**

# **“Estudo Eletroquímico das Interações entre Sulfetos de Ferro”.**

**CECÍLIA MARIA VILLAS BÔAS DE ALMEIDA**

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

**Aprovada por:**



---

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



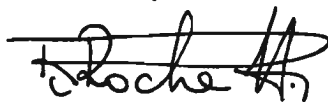
---

**Profa. Dra. MARCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI**  
IQ - USP



---

**Prof. Dr. MAURO BERTOTTI**  
IQ - USP



---

**Prof. Dr. ROMEU CARDOZO ROCHA FILHO**  
UFSCar



---

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

**SÃO PAULO**  
**23 DE NOVEMBRO DE 1999.**

---

**Dedico esta tese**

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

---

---

desejo agradecer

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelos equipamentos concedidos

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

---

# Sumário

---

# Sumário

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

---

---

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

---

---

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

---



Introdução

## Introdução

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

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

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

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

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

