

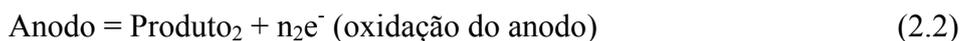
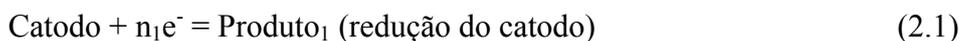
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados desde dados gerais acerca das pilhas térmicas até as características daquelas que utilizam o dissulfeto de ferro como catodo e sua importância tecnológica. Outro aspecto a ser estudado são as rotas de obtenção do FeS_2 , a partir de diferentes matérias-primas, bem como a justificativa da escolha da rota pirometalúrgica, a partir de avaliações termodinâmicas e cinéticas.

2.1. Fontes Eletroquímicas

As fontes eletroquímicas são elementos geradores de energia baseados na ocorrência de reações de oxidação-redução. Neste processo, ocorre a oxidação de um material (anodo) em detrimento da redução de outro (catodo), mas para que ocorram estas reações há naturalmente um transporte de cargas elétricas que, ao fluírem com certa taxa, ocasionam a geração de uma diferença de potencial elétrico entre os elementos catódicos e anódicos.

Assim, se conectarmos uma fonte eletroquímica a um dispositivo elétrico ocorrerá o fechamento do circuito elétrico da pilha, gerando, portanto uma corrente elétrica útil para a realização de trabalho. As reações dentro de uma fonte eletroquímica podem ser expressas genericamente pelas equações parciais 2.1 e 2.2.



De acordo com a equação de Nernst, a variação de energia livre de Gibbs de uma reação eletroquímica pode ser calculada pela expressão (2.3):

$$\Delta G = -nFE^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{produtos}}^{ce}}{\prod a_{\text{reagentes}}^{ce}} \quad (2.3)$$

Na equação de Nernst n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday, E° é o potencial padrão do eletrodo, R é a constante universal dos Gases, a é a atividade química e ce o coeficiente estequiométrico.

A partir da modelagem descrita acima podemos destacar dois tipos de sistemas eletroquímicos de acordo com o valor da variação da energia de Gibbs. Para $\Delta G < 0$, temos um sistema espontâneo de geração de energia, sendo este o caso das pilhas (fontes primárias) e baterias (fontes secundárias), quando em modo de descarga. Se $\Delta G > 0$ temos um sistema não espontâneo e um trabalho elétrico deverá ser realizado sobre o sistema para que a reação ocorra. Este último modo de operação é característico das fontes secundárias (no modo de carga) cuja diferença em relação às fontes primárias é a capacidade de recarga através da reversibilidade das reações eletroquímicas.

Então, as baterias diferem das pilhas apenas por apresentarem uma constante de equilíbrio próxima da unidade, o que proporciona a reversibilidade das reações, representando os ciclos de carga e descarga, obtendo-se desta forma uma maior vida útil da fonte.

2.1.1. Fontes Primárias Comuns

Segundo Edson A. Ticianelli e Ernesto R. Gonzalez [2] os sistemas mais comuns, atualmente, tiveram o seu desenvolvimento acelerado durante a segunda guerra mundial a partir de células Zn/MnO₂. Dois destes sistemas são bastante relevantes:

1. A célula de Leclanché é constituída de um eletrólito de cloreto de zinco em uma solução ácida. Os eletrodos são o anodo de zinco e o catodo de MnO₂ misturado a carbono.
2. As famosas pilhas alcalinas tão utilizadas atualmente diferem das Leclanché, basicamente, por possuírem um eletrólito básico ou alcalino (KOH), justificando a sua denominação.

As semi-reações presentes nestas pilhas são representadas por:



Ou pela reação global:



Todas as reações descritas acima são irreversíveis e para a reação global temos que ΔG° a 25°C é $-528,566$ kJ com uma constante de equilíbrio de $4,076 \cdot 10^{92}$, comprovando a irreversibilidade do sistema, já que para sistemas reversíveis temos, tipicamente, $10^{-3} < K_{\text{eq}} < 10^3$.

Recentemente, é interessante destacar o interesse pelas fontes eletroquímicas com Lítio ou ligas deste metal que possui características favoráveis à sua aplicação, tais como: alta densidade de energia disponível por unidade de massa, raio atômico reduzido e alta mobilidade atômica, nos materiais catódicos [3].

2.1.2. Pilhas Térmicas

Na introdução deste capítulo, discutiram-se os aspectos básicos relativos aos fundamentos físico-químicos envolvidos no funcionamento de fontes eletroquímicas e foram apresentados sistemas primários de comum utilização. Neste momento, torna-se oportuno apresentar as características das pilhas térmicas, objetivando destacar a relevância científica do tema abordado neste trabalho.

Assim como as demais fontes eletroquímicas, a segunda guerra foi um grande acelerador do desenvolvimento das pilhas térmicas. Essas fontes foram utilizadas, na ocasião, em sistemas de localização de mísseis, foguetes e satélites, além de armas nucleares.

As pilhas térmicas são construídas de forma a garantir um excelente isolamento térmico, além de uma vedação hermética de sua carcaça, ambas as condições necessárias para a temperatura de trabalho das mesmas. Essa

construção permite um alto desempenho operacional sobre condições limites, por exemplo, altas velocidades de rotação, segundo Guidotti [4], até 16000 rpm, e altas taxas de desaceleração que podem chegar a 16000 vezes a gravidade da terra ($g=9,8m/s^2$). A forma mais comum de montagem destes dispositivos é cilíndrica e das mais variadas dimensões, como mostra a Figura 2.1, dependendo da quantidade de energia e da tensão de alimentação do equipamento.

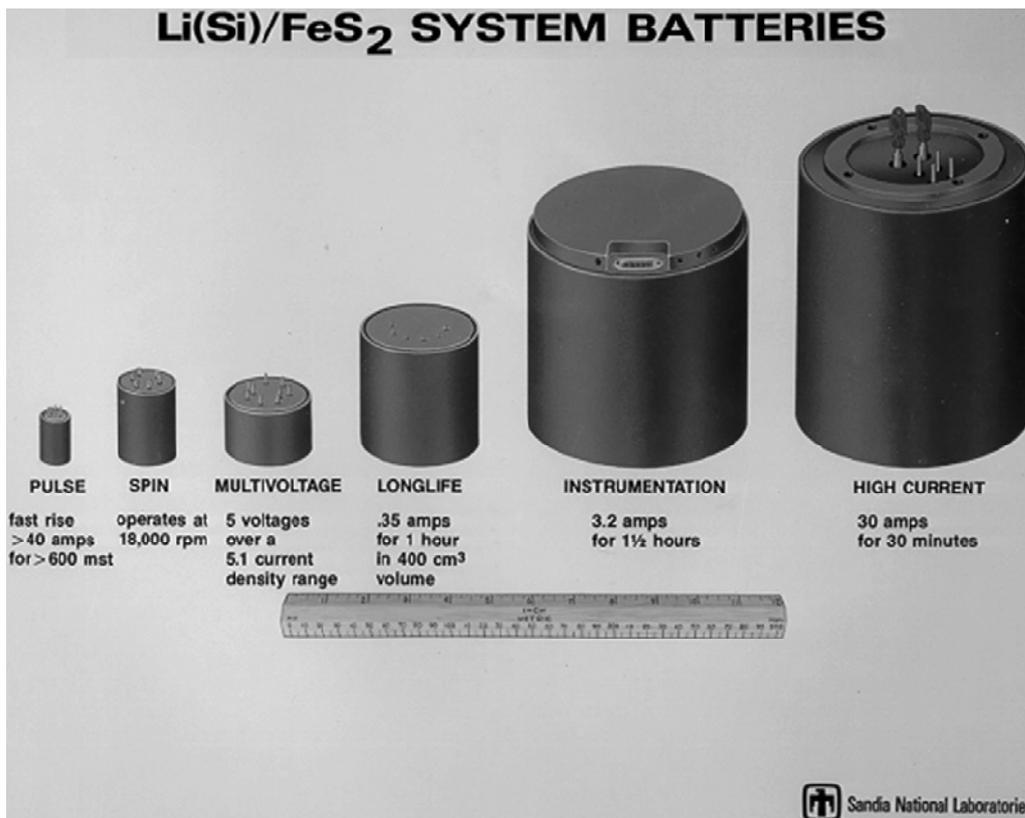


Figura 2.1 – Forma e variação de dimensões das pilhas térmicas [4].

Para entender, mais detalhadamente, a operação de uma pilha térmica, incluindo o seu processo de ativação, a Figura 2.2 possui uma vista interna. Nesta Figura observa-se, primeiramente, a grande preocupação com o isolamento térmico da carcaça utilizando-se de materiais como o *fiber-frax*, fibra de vidro e alumina. Dois compostos menos comuns são observados e são de suma importância para a ativação: $Zr/BaCrO_4$ e $Fe/KClO_4$. O primeiro é conhecido como rastilho e é o responsável pelo disparo do sistema, iniciando a queima da termita ($Fe/KClO_4$). O calor gerado pela termita é responsável pela fusão do eletrólito que inicia assim as reações anódicas e catódicas, gerando a energia necessária.

Assim como as demais pilhas, uma pilha térmica é formada por um conjunto de células, ligadas em série ou paralelo, sendo cada célula formada por um anodo (liga metálica a base de Lítio, ou outro metal da família de alcalinos), um catodo (mistura com alta concentração de FeS_2 , ou outro despolarizante) e um eletrólito inorgânico (mistura de sais de composição eutética) [5].

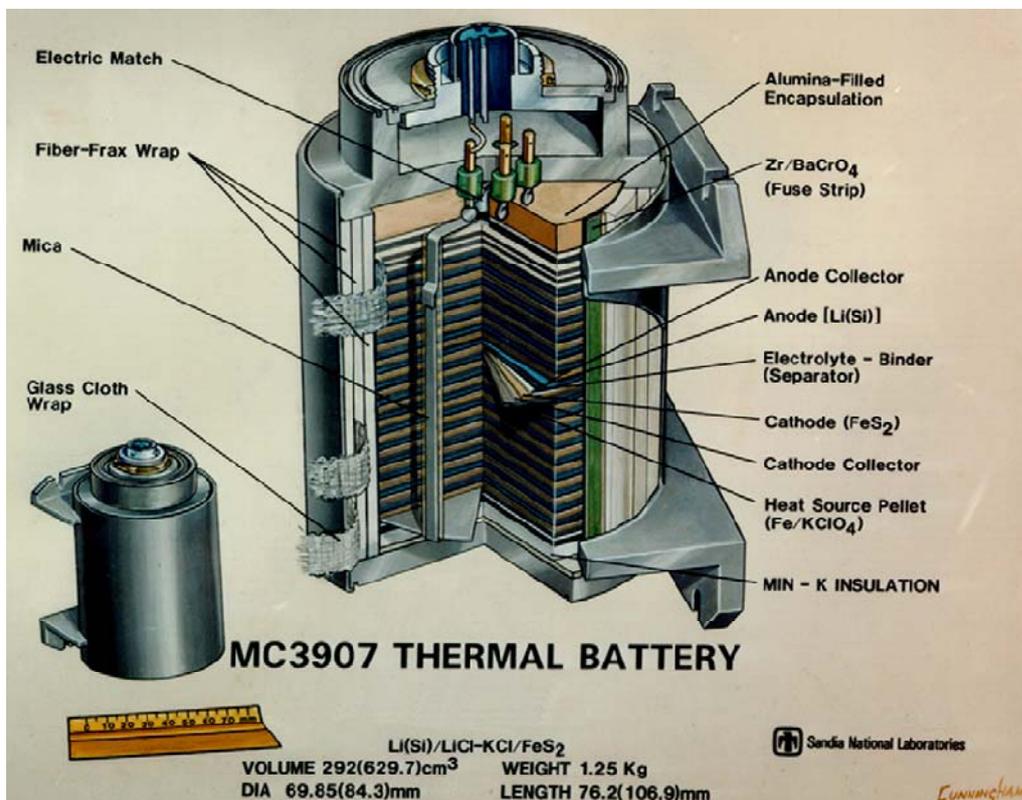


Figura 2.2 – Figura esquemática dos componentes internos de uma pilha de dissulfeto de ferro [4].

As primeiras pilhas térmicas desenvolvidas na década de 1950 foram concebidas com sistemas Ca/WO_3 ou $\text{Ca}/\text{V}_2\text{O}_5$ podendo o anodo de cálcio ser substituído por magnésio. Entretanto estes sistemas são pouco conhecidos e não obtiveram bom desempenho operacional.

Em seguida, vieram as pilhas de segunda geração $\text{Ca}/\text{CaCr}_2\text{O}_4$ que geravam forças eletromotrizes superiores a 3V e permitiram uma durabilidade operacional que já viabilizava sua utilização em equipamentos fora do laboratório. Os maiores problemas desta geração são existência de reações paralelas e a variabilidade das matérias-primas do anodo e do catodo que geravam instabilidade operacional. Na Figura 2.3 há um modelo real construído que foi aplicado em armamentos, com uma construção de dois blocos de células em paralelo com 500V de f.e.m. cada.

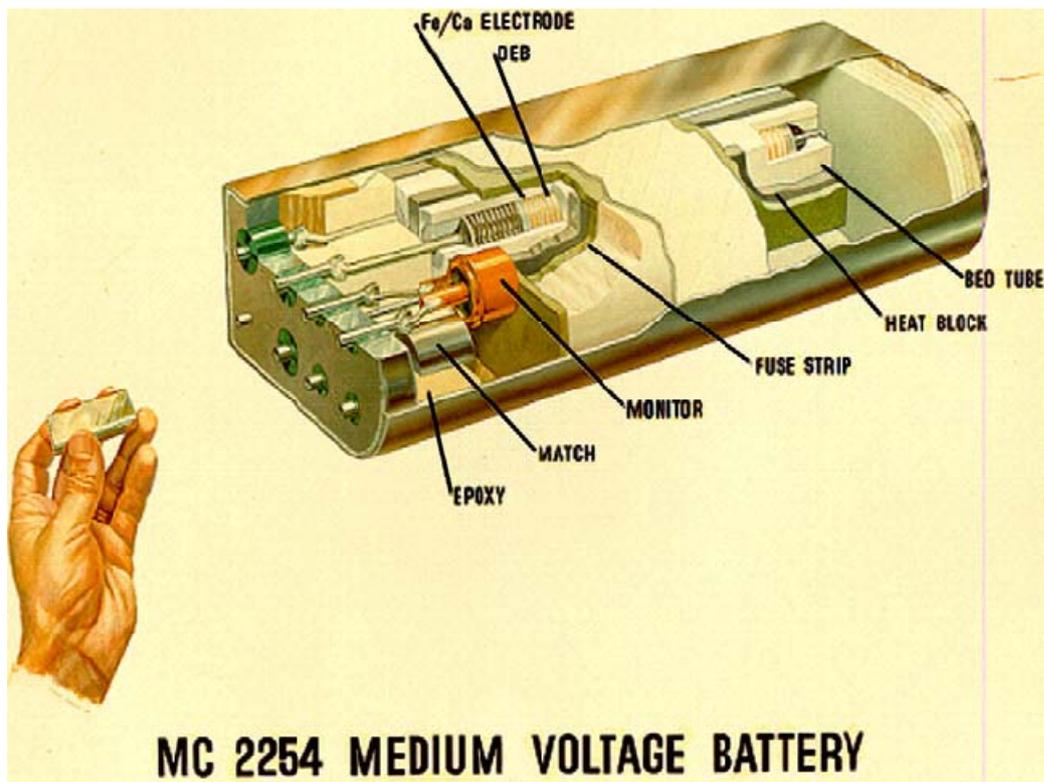


Figura 2.3 – Pilha térmica construída num pequeno volume com uma f.e.m. de 500V [4].

As pilhas de segunda geração representam, indubitavelmente, um grande salto tecnológico, entretanto há uma busca contínua de melhoria de desempenho, estabilidade e durabilidade dos dispositivos, incluindo o desenvolvimento de pilhas térmicas de longa vida [6]. Desta forma, foram desenvolvidas as pilhas de terceira geração com sistemas Li(Metal)/FeS₂ [7]. Observando o diagrama de equilíbrio de fases de uma liga Li-Al (Figura 2.4), percebe-se a existência de um ponto de fusão congruente a 718°C para uma composição de, aproximadamente, 20% de Lítio. Esta composição é a composição típica de anodos de pilhas térmicas, visto que permite a manipulação em sala seca sem problemas de oxidação [8], além de garantir a operação do anodo nas temperaturas de operação da pilha.

De forma geral, um ponto de atenção para sistemas baseados em ligas de Li, é a formação de depósitos dendríticos que ocorrem durante os ciclos de operação e limitam a vida útil da pilha [9]. A adição de alumínio como elemento ligado ao lítio é interessante, nesse sentido, pois leva a formação de uma fase β que não cresce de forma dendrítica, melhorando a performance da fonte [10].

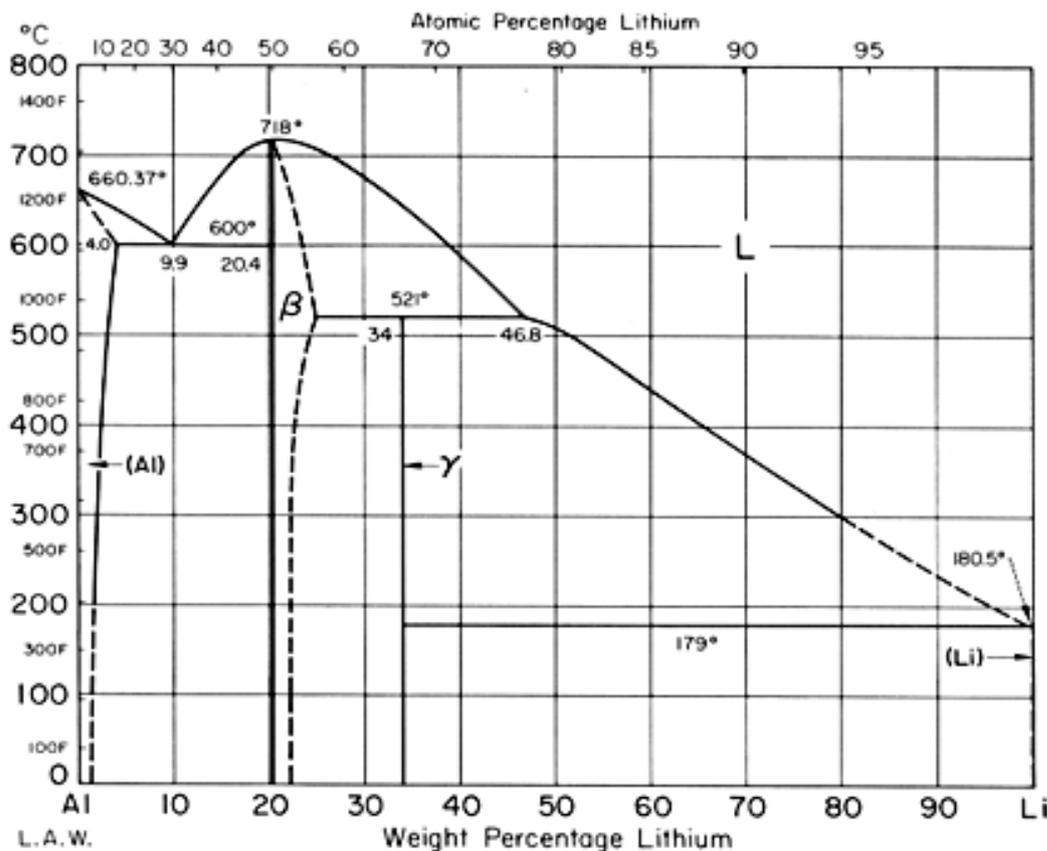


Figura 2.4 – Diagrama de fases binário Li-Al [11].

Outros anodos utilizados, nas pilhas de dissulfeto de ferro, são ligas Li(Si) que também possuem alto ponto de fusão e permitem reações de múltiplo estágio ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5 \rightarrow \text{Li}_{13}\text{Si}_4 \rightarrow \text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{Li}_{12}\text{Si}_7$) [8]. O diagrama relativo a este sistema está disponível na Figura 2.5, no qual se observa a formação dos intermetálicos mencionados nas transições acima, dos quais se destaca a transição $\text{Li}_{13}\text{Si}_4 \rightarrow \text{Li}_7\text{Si}_3$, que é muito utilizada devido à boa estabilidade em atmosferas de baixa umidade, facilitando o manuseio do material. Além disso, os dois intermetálicos destacados são os que apresentam maior ponto de fusão, o que é adequado às altas temperaturas de operação da pilha.

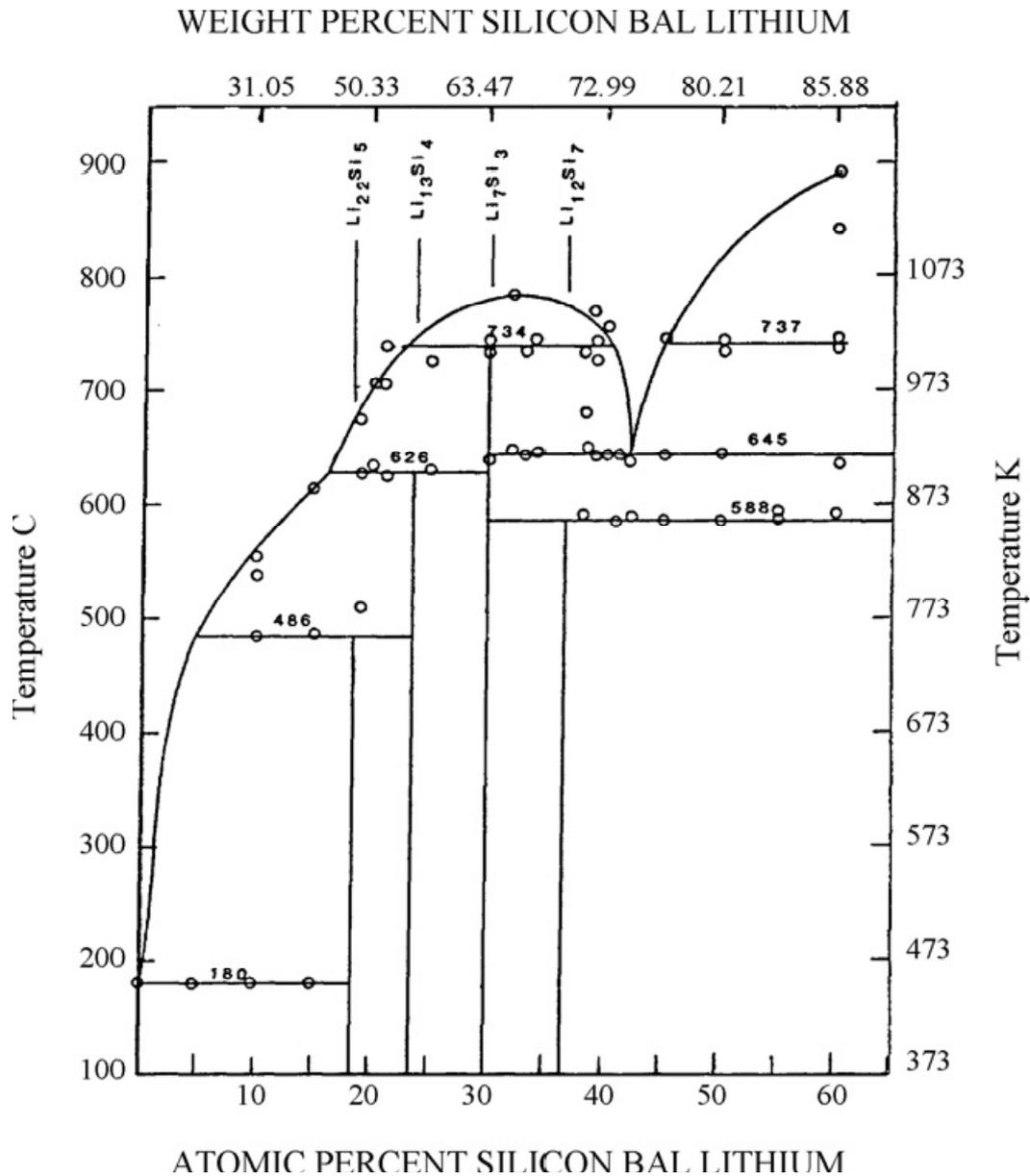


Figura 2.5 – Diagrama binário de equilíbrio do sistema Li-Si [8].

Há também trabalhos que buscam minimizar a criticidade operacional associada às altas temperaturas operacionais das pilhas térmicas que envolvem soluções como o uso de eletrólitos de mais baixo ponto de fusão, chamados de sais fundidos de temperatura ambiente [12]. Esses estudos amplificam e reforçam o potencial de crescimento para aplicações deste tipo de fonte eletroquímica.

2.2. Obtenção do Dissulfeto de Ferro

No item anterior, foram detalhadas características operacionais das pilhas térmicas e destacadas as suas variantes de acordo com o par anodo/catodo. Assim, foi vista a relevância das pilhas de terceira geração que possuem catodos de FeS_2 .

Além das aplicações em fontes eletroquímicas, a pirita possui propriedades elétricas interessantes para uso em semicondutores e conversores de energia solar, que justificam o interesse em estabelecer rotas para a sua obtenção [13].

Neste capítulo serão apresentadas as rotas convencionais de obtenção do dissulfeto de ferro, que se dividem em dois grandes grupos: a extração hidrometalúrgica e a síntese pirometalúrgica. Na rota hidrometalúrgica há uma rota típica de purificação, a partir da pirita mineral e outras rotas de síntese que utilizam soluções de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

2.2.1. Purificação Mineral

A pirita é encontrada na sua forma natural acompanhando outros minerais, por exemplo, o ouro. A ocorrência deste mineral junto ao ouro deu a ele o nome popular de ouro de tolo, visto que devido a seu brilho (Figura 2.6) podia se confundir com o metal precioso.



Figura 2.6 – Ocorrência natural de macrocristais de pirita [14].

Como a pirita forma sulfatos em contato com o oxigênio do ar e a umidade, ela se formou, essencialmente, em ambientes da crosta terrestre com baixas

concentrações de oxigênio. Este mineral é encontrado em rochas ígneas e sedimentares, além de depósitos hidrotermais e está freqüentemente associada à ocorrência de esfarelita, galena ou calcopirita.

Para entender o processo de purificação, é interessante classificar as impurezas agregadas a este mineral como silicosas e não-silicosas. Isto porque, as primeiras não se dissolvem em solução ácida comum, enquanto as não-silicosas podem ser facilmente degradadas pela ação de uma solução de HCl concentrado. Entretanto, de suma importância, é a remoção da sílica e sua ganga, tendo em vista que estas impurezas são extremamente deletérias para a ação despolarizante do FeS₂ (aplicação em pilhas).

Assim, foram desenvolvidas duas rotas básicas para purificação da pirita. Na primeira, se faz uma lixiviação em ácido clorídrico (50% em volume) para remoção das impurezas solúveis (óxidos e sulfatos) e, em seguida, é realizada a lixiviação com ácido fluorídrico, que permite a remoção das impurezas silicosas. Segundo Guidotti et al [15], esta rota permite a obtenção de uma pirita com até 98,6% de pureza.

A segunda rota de purificação utiliza a técnica de flotação com uma solução de até 0,05% (massa/volume) de xantatos que atuam como coletores do FeS₂, além de agentes espumantes. A solução é, então, aerada, através de um misturador, formando bolhas de ar que adsorvem as partículas de FeS₂ por ação de cargas superficiais devido à ligação com os xantatos. Assim, sobrenada na solução uma pirita com alta pureza, enquanto a ganga silicosa decanta no recipiente.

No Brasil, Amorim et al [16], desenvolveram e aplicaram com sucesso a rota de purificação descrita na Figura 2.7.

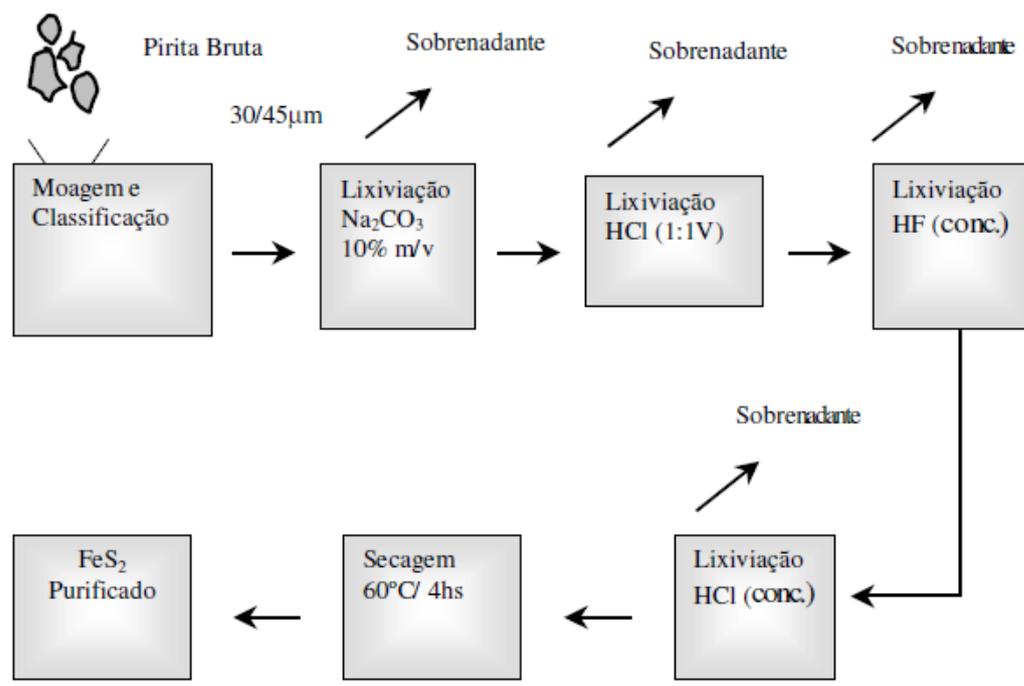
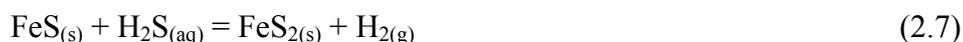


Figura 2.7 – Rota de purificação aplicada por Amorim et al [16].

2.2.2. Síntese Hidrometalúrgica

Como alternativa a obtenção do dissulfeto de ferro a partir da pirita natural, pode-se sintetizar este material a partir de outras matérias-primas ferrosas. A via úmida utiliza a hidrometalurgia (reações químicas em solução aquosa).

A rota hidrometalúrgica proposta por David Rickard [17] é bem conhecida e é representada pela equação química 2.7.



Para obter o precursor FeS utiliza-se uma solução com espécie ferrosas solúveis (sulfetos ou sulfatos) a partir da qual o mesmo é precipitado, através da presença do ânion HS^- , proveniente da dissociação do ácido sulfídrico, segundo a equação química 2.8.



A partir das reações 2.7 a 2.9 é possível escrever a reação global 2.10.



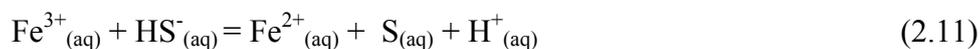
A Tabela 2.1 apresenta os dados termodinâmicos para a reação global 2.10 para a faixa de temperatura entre 25 e 100°C, podendo-se destacar o alto valor da constante de equilíbrio K ($10^{14} < K < 10^{15}$).

Tabela 2.1 – Dados termodinâmicos da reação de precipitação da pirita em solução de ácido sulfídrico [18].

T	deltaH ⁰	deltaS ⁰	deltaG ⁰	K
C	kJ	J/K	kJ	
25,000	-45,826	153,066	-91,463	1,060E+016
30,000	-44,311	158,105	-92,241	7,852E+015
35,000	-42,856	162,867	-93,043	5,931E+015
40,000	-41,438	167,432	-93,869	4,560E+015
45,000	-40,042	171,854	-94,717	3,566E+015
50,000	-38,660	176,165	-95,587	2,833E+015
55,000	-37,288	180,378	-96,479	2,284E+015
60,000	-35,929	184,488	-97,391	1,867E+015
65,000	-34,569	188,539	-98,323	1,547E+015
70,000	-33,197	192,568	-99,276	1,298E+015
75,000	-31,807	196,587	-100,249	1,102E+015
80,000	-30,398	200,607	-101,242	9,463E+014
85,000	-28,964	204,638	-102,255	8,217E+014
90,000	-27,502	208,693	-103,289	7,211E+014
95,000	-26,007	212,782	-104,342	6,394E+014
100,000	-24,474	216,916	-105,416	5,724E+014

Ao se interpretar a reação global representada pela equação química 2.10, há diversas possibilidades de metodologia para síntese via úmida, utilizando substâncias que liberem espécies Fe^{2+} e HS^{-} ao serem solubilizadas em meio aquoso. Cunha [19] utilizou, em seus trabalhos, FeCl_2 e $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Segundo Wei e Osseo-Assare [20], é possível utilizar íons férricos (Fe^{3+}), sendo este caminho mais favorável cineticamente, permitindo tempos de reação de 48 horas. Neste caso ocorre uma reação redox inicial, representada pela equação química 2.11.



Rickard e Luther [21] estudaram o mecanismo de reação e a taxa da sulfetação do FeS pelo H_2S (equação química 2.7). Segundo estes pesquisadores a energia de ativação para temperaturas superiores a 50°C é menor ou igual a $33,7 \text{ KJ.mol}^{-1}$, caracterizando uma reação controlada por transporte de massa e/ou cargas. O mecanismo de reação pode ser expresso pelas etapas:

1. $\text{FeS}_{(\text{s})} \rightarrow \text{FeS}_{(\text{aq})}$
2. $\text{FeS}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{FeS.SH}_{2(\text{aq})}$
3. $\text{FeS.SH}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{FeS}_2.\text{H}_2$
4. $\text{FeS}_2.\text{H}_2 \rightarrow \text{FeS}_{2(\text{s})} + \text{H}_{2(\text{g})}$

A morfologia das primeiras partículas de pirita é cúbica, e a partir destas partículas primárias nucleiam outros cristais, formando uma microestrutura framboidal (Figura 2.8).

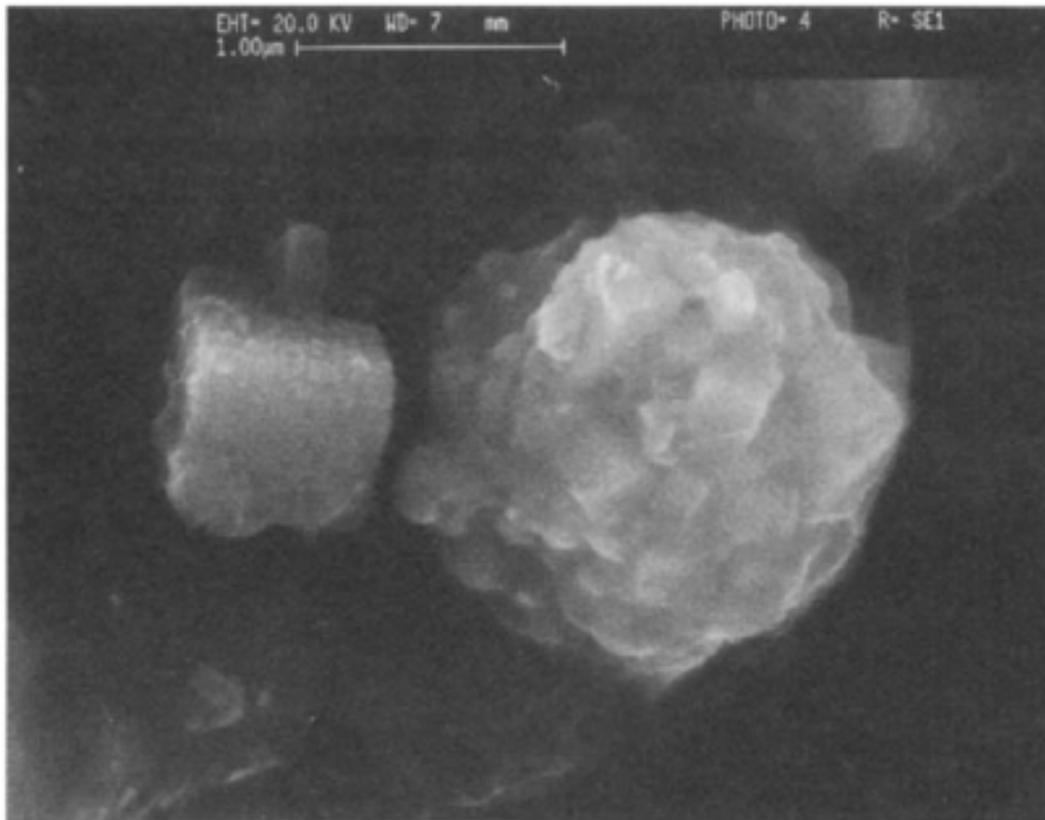


Figura 2.8 – Morfologia da pirita precipitada a partir de FeS e H₂S (pH=6 e Eh=250mV) [21].

2.2.3.Rota Pirometalúrgica

A pirometalurgia é o segmento da engenharia de processos metalúrgicos em que se aplica a reações em alta temperatura, tipicamente, entre 500⁰C e 2000⁰C. A primeira vantagem destes processos é utilizar a energia térmica ($E_T = k.T$, em que k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin), como ativação química, minimizando o controle químico de taxa de reação e tornando mais importante os controles por transporte de massa, carga e energia. Por isso, estas reações são mais velozes que àquelas realizadas em solução e a baixa temperatura, viabilizando uma maior produtividade.

Para obtenção do dissulfeto de ferro, a reação mais simples seria do ferro metálico com o enxofre elementar, como foi proposto por Amorim.



A metodologia proposta por Amorim consiste na reação do ferro metálico, em pó, com o enxofre, previamente vaporizado e carregado por um gás de arraste. O ferro metálico utilizado como matéria-prima sofreu um tratamento térmico, em atmosfera redutora de hidrogênio, a 500°C, objetivando atingir teores de oxigênio mínimos na pirita sintetizada. A reação principal ocorre em dois estágios:



Em sua investigação, Amorim utilizou um reator em leito fluidizado e não obteve uma boa conversão final. Nos resultados de difração de Raios-X e análise quantitativa pelo método Rietveld, obteve-se uma conversão de 7,84% (em massa) a FeS_2 , para duas horas de reação a 500°C. A maior parte do material se converteu em pirrotita de acordo com a reação 2.13 e uma explicação proposta foi o baixo coeficiente de difusividade do enxofre na pirrotita que tornaria a reação 2.14, demasiadamente, lenta, sendo esta a etapa controladora do processo.

A reação 2.13 é, na verdade, a formação da pirrotita que possui a fórmula Fe_7S_8 , ou na sua forma elementar $\text{FeS}_{1,14}$. Para esta síntese, Pemsler et al [22] propõem um variação contínua e escalonada de temperatura, ao longo da reação, permitindo a maior conversão do Fe em pirrotita ($325^\circ\text{C} < T_r < 445^\circ\text{C}$) e da pirrotita em pirita ($475^\circ\text{C} < T_r < 525^\circ\text{C}$).

Iwakura et al [15] realizaram ensaios de síntese utilizando $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e Fe_2O_3 , e os produtos foram analisados, comparativamente, através de MEV, EDTA, fluorescência e difração de Raios-X, espectroscopia de emissão atômica, além da determinação de área superficial por BET. A reação foi realizada com temperaturas entre 300 e 400°C, por períodos entre 8 e 24 horas, utilizando como agente sulfetante o $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. Nessas condições, se observou a presença de FeS_2 , FeS , um sulfeto não estequiométrico Fe_{1-x}S , além de cloreto (FeCl_2) ou óxido (Fe_2O_3) não reagidos, através da difração de Raios-X. O cloreto ferroso não reagido converteu-se em Fe_2O_3 , durante a sinterização a 200°C das pastilhas de catodo fabricadas a partir dos produtos da síntese.

A análise feita no trabalho de Iwakura et al também permitiu identificar uma leve correlação entre a temperatura de reação e o tamanho médio das partículas, que decresce com a diminuição da temperatura.

Por fim, o material apresentado neste capítulo mostrou, claramente, as principais fontes eletroquímicas e, em destaque, as pilhas térmicas, observando o seu princípio de operação e ressaltando a importância do dissulfeto de ferro. Além disso, foram abordadas diversas rotas para a obtenção do FeS_2 em alta temperatura ou em solução aquosa.

Após a revisão bibliográfica, serão abordados, no próximo capítulo, os fundamentos teóricos relativos à termodinâmica do processo proposto neste trabalho e à fluidodinâmica, avaliando as características de um reator de leito fluidizado e as relações entre as condições experimentais e os diferentes regimes de fluidização.