

# 1 Introdução

O dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) possui duas estruturas cristalinas, cúbica para a pirita e ortorrômbica para a marcassita. Dentre estas variações alotrópicas, a pirita é sem dúvida a mais referenciada. Na verdade, não é somente em relação ao seu dimorfo que se destaca, pois, dentre todos os minerais sulfetados o mais estudado, provavelmente, é a pirita. A alta ocorrência na crosta terrestre, aparecendo em diversos cenários geoquímicos e as propriedades eletroquímicas da pirita são as causas motivadoras, em grande parte, da maioria dos estudos encontrados na literatura. No Brasil encontra-se pirita em quantidades exploráveis em Ouro Preto, Rio Claro, nas jazidas de chumbo e zinco do vale da Ribeira, em Cerro Azul, a noroeste e ao norte de Minas e nas camadas de carvão do sul do País<sup>1</sup>.

Na indústria da mineração a pirita é muitas vezes explorada devido à presença de ouro ou cobre associados. A pirita é um importante reservatório mineral de enxofre e matéria-prima na fabricação de sulfato ferroso e ácido sulfúrico. A aplicação do dissulfeto de ferro, tanto na forma mineral como sintética, mostra-se cada vez mais diversificada como material alternativo em sistemas de elevado grau tecnológico, por exemplo, como componente em coletores de energia solar, anodo despolarizador para a produção de hidrogênio e material catódico em baterias e pilhas de alta densidade de energia<sup>2</sup>.

As propriedades eletrônicas do dissulfeto de ferro revelam um novo material semiconductor para a conversão de energia em células fotovoltaicas. Nas duas últimas décadas, estas características vem sendo bem exploradas já que além deste composto ser abundante e de baixa toxicidade, pode ser preparado na forma de cristais simples e como filmes finos através de uma grande variedade de métodos<sup>[3,4]</sup>.

Em meados da década de 70 aparecem os primeiros relatos da utilização do dissulfeto de ferro como catodo em sais fundidos em pilhas ativadas termicamente<sup>5</sup>. As características peculiares deste sistema eletroquímico especial propiciam uma série de aplicações em artefatos militares, aeroespaciais e operações emergenciais, tais como: energia de bordo para acionamento, guiagem e controle de mísseis; energia suplementar de missões espaciais e

satélites; partida de motores de aeronaves, carros de combate e salvamento em ambiente polar; ativação de dispositivos de acionamento automático em pára-quedas e em assentos ejetáveis; energia de emergência em indústrias, principalmente em sistemas automatizados de plantas petroquímicas, oleodutos e reatores nucleares<sup>[6,7]</sup>.

Os primeiros protótipos em escala piloto visavam basicamente às aplicações militares. Desde então mais de 10 milhões de unidades foram produzidas apenas pela Catalyst Research Corporation nos EUA. Além das Forças Armadas americanas na área bélica, a NASA vêm diversificando as aplicações de pilhas térmicas, especialmente em missões não-tripuladas de longa duração. Diversas instituições do setor de energia também fomentam pesquisas buscando alternativas comercialmente viáveis à mudança da matriz energética. A Aerospatiale, de capital majoritário francês, já produziu mais de 100 tipos de pilhas térmicas, com potências variando de 1 a 1000 watts, totalizando uma produção superior a 750.000 nos últimos trinta anos. Os principais países que dominam esta tecnologia, além dos citados, são: Alemanha, Inglaterra, China e Rússia<sup>8</sup>.

Dentre os sistemas eletroquímicos de sais fundidos as células de sulfeto e dissulfeto de ferro apresentam-se como uma das mais promissoras opções de comercialização em baterias. Na última década várias pesquisas dedicam-se a aplicação destas células em veículos elétricos<sup>9</sup>. Recentemente o par eletroquímico Li/FeS<sub>2</sub> vem sendo testado em novas configurações com diversos eletrólitos, especialmente com polímeros orgânicos<sup>[10-12]</sup>.

O interesse atual no comportamento catódico do dissulfeto de ferro torna-se cada mais relevante devido ao grande potencial de desenvolvimento de sistemas eletroquímicos de alta densidade de energia. Este componente apresenta excelentes características catódicas, aliando requisitos de ótima performance e baixos custos operacionais, destacando-se baixa toxicidade e facilidade de obtenção e manuseio.

A revisão da literatura demonstra que o mecanismo catódico envolve a formação de diversas fases intermediárias através de uma seqüência de reações químicas e eletroquímicas. A estequiometria dos polissulfetos formados é de difícil caracterização, sendo observada grande divergência entre os autores. Além disso, a influência destes compostos nos sobrepotenciais de eletrodo não é claramente esclarecida. O estudo destes mecanismos é complexo e influenciado por diversos parâmetros, daí resulta a importância de estudos voltamétricos que reproduzam o mais fielmente possível as condições operacionais.

O objetivo da presente tese é realizar o estudo cinético da redução eletroquímica do eletrodo de dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) em misturas eutéticas de cloretos de lítio e potássio, através da determinação dos parâmetros cinéticos-chaves do processo. Para o levantamento das medidas eletroquímicas é necessária a viabilização de um design de célula e de eletrodos adequados aos sistemas eletródicos em sais fundidos. A polarografia realizada através da voltametria linear cíclica contra eletrodo de referência de prata sob condições de temperatura e taxa de varredura controladas pretende fornecer subsídios à elucidação da cinética eletródica. Isto conduz ao levantamento das curvas de Tafel e ao cálculo dos parâmetros que determinam e regem o comportamento eletrocatalítico. Aliando os resultados voltamétricos com a caracterização dos produtos formados pretende-se lançar luz ao mecanismo eletródico e obter importantes subsídios para um melhor desempenho energético da pilha térmica.