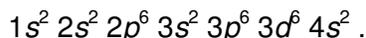


3 Aspectos Físico-químicos

3.1 Características físico-químicas do dissulfeto de ferro

3.1.1 Química do ferro

O ferro possui número atômico 26 e pertence ao bloco *d* na tabela periódica. Os elementos deste bloco são conhecidos como metais de transição, porque além de estarem numa posição intermediária entre os elementos dos blocos *s* e *p* também suas propriedades mostram uma transição entre os elementos metálicos do bloco *s*, altamente reativos e que apresentam compostos tipicamente iônicos, e os elementos do bloco *p*, que formam principalmente compostos covalentes. Um dos aspectos mais surpreendentes dos elementos de transição, devido à configuração eletrônica peculiar, é a grande variedade de estados de oxidação. A configuração eletrônica do ferro é descrita como:

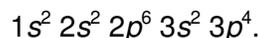


Os cinco primeiros componentes deste bloco (Sc, Ti, V , Cr e Mn) apresentam uma correlação direta entre estrutura eletrônica e número de oxidação máximo e mínimo. Nos estados de oxidação mais elevados destes elementos, todos os elétrons *s* e *d* participam das ligações, e as propriedades dependem exclusivamente do tamanho e da valência. A partir do ferro a configuração *d⁶* é ultrapassada e a tendência de participação de todos os elétrons *d* nas ligações diminui. Assim, os principais números de oxidação do ferro são (II) e (III) e apresenta um valor máximo de (VI), no entanto, este estado é raro e de importância reduzida³⁸.

O ferro é o segundo metal mais abundante e o quarto elemento da crosta terrestre. Esse metal aparece principalmente sob a forma de óxidos e carbonatos e, menos comumente, como sulfeto. Os óxidos minerais mais importantes são a hematita, Fe₂O₃, a magnetita, Fe₃O₄, e a limonita, 2Fe₂O₃.3H₂O. O principal carbonato é a siderita, FeCO₃, e o principal sulfeto é a pirita, FeS₂³⁹.

3.1.2 Química do enxofre e de sulfetos

O enxofre possui número atômico 16 e pertence ao bloco *p* na tabela periódica. A configuração eletrônica do enxofre é descrita como:



Os sulfetos (pirita, esfarelita, calcopirita e galena) e os sulfatos (gesso, anidrita e barita) são os principais compostos de enxofre presentes na natureza. O enxofre é um elemento cuja geoquímica envolve reações de oxiredução, sendo suas valências mais comuns, em meios sedimentários, (-II), (0) e (VI). O enxofre possui a capacidade singular de substituir o oxigênio nos ânions e formar ânions divalentes consistindo em grupo de dois ou mais átomos de enxofre. Entre os polissulfetos, o único que forma minerais estáveis é o bissulfeto, presente na pirita e na marcassita. O enxofre nestes compostos pode ser considerado como tendo uma valência formal de (-I), ou um dos átomos de enxofre com valência igual a zero e o outro igual a (-II)³⁸.

3.1.3 Características do dissulfeto de ferro

O dissulfeto de ferro possui duas estruturas cristalinas, apresentadas na Figura 3.1, sendo cúbica para a pirita e ortorrômbica para a marcassita. A estrutura da pirita é um tipo modificado do arranjo típico do NaCl, com o Fe ocupando a posição do Na e com ligações covalentes nos pares S₂, que ocupam por analogia a posição do Cl. Os pares de enxofre estão juntos ao longo dos eixos ternários e cada enxofre de um par troca três átomos de ferro. Cada átomo de ferro é rodeado por seis átomos de enxofre. Somente um par de enxofre, em quatro, se situa ao longo de um dado eixo ternário⁴⁰.

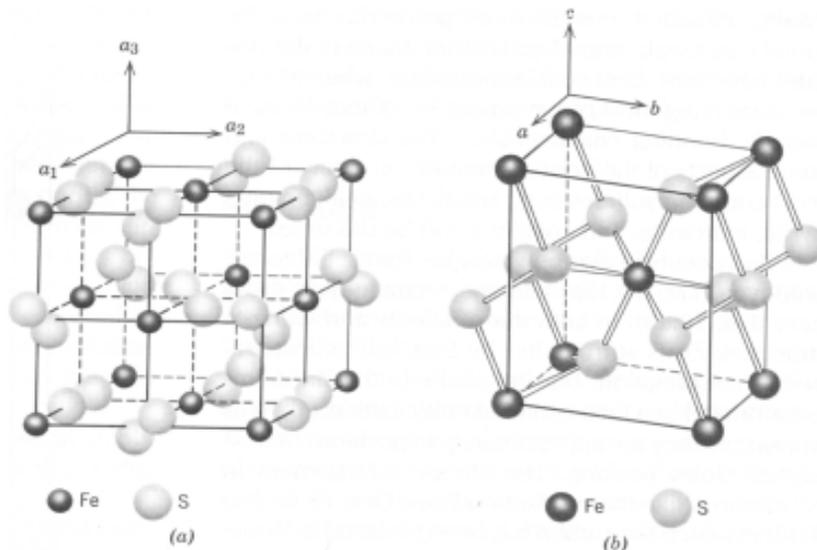


Figura 3.1 - Modelo estrutural do cristal de FeS_2 na forma de pirita (a) e marcassita (b).

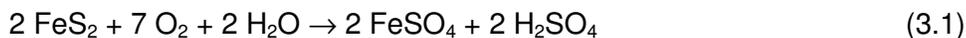
A fórmula centesimal da pirita é descrita por 46,55% de ferro e 53,45% de enxofre. A pirita é quebradiça, com dureza elevada para um sulfeto, na faixa de 6 a 6,5 (escala mohs), e massa específica de $5,02 \text{ g/cm}^3$. A massa específica da pirita pode variar dependendo da proporção estequiométrica entre os átomos de enxofre e de ferro, sendo comum à presença de deficiência de enxofre na rede cristalina, fator que provoca uma diminuição de massa específica. A pirita apresenta comumente brilho metálico característico e cor amarela pálida, podendo eventualmente parecer escura por motivo de embaçamento. Quanto à transparência é opaca e apresenta índice de refração superior a $1,81^{41}$.

A pirita é um semicondutor com alta mobilidade, diamagnético, sendo encontrado nos tipos p e n. O fato da distância intermolecular ser menor que a soma dos raios iônicos indica que pode ocorrer um compartilhamento de elétrons, sendo o modelo iônico representado por $\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$. A alta estabilidade do mineral sugere que a carga efetiva do ferro é menor e a oxidação inicial da pirita pode envolver um aumento formal de carga sem que haja quebra de ligação⁴².

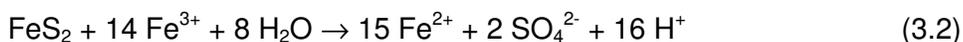
A pirita é facilmente transformada em óxidos de ferro, normalmente limonita, sendo comum à ocorrência de cristais de limonita sobre a pirita. Em geral, entretanto, é mais estável que a marcassita. As rochas que contêm pirita não são adequadas a estudos estruturais devido à rápida oxidação da pirita que propicia a desintegração da rocha e a transformação em óxidos de ferro. A pirita

é diferenciada da calcopirita pela cor pálida e alta dureza, do ouro pelo brilho e pela dureza, e da marcassita pela cor intensa e estrutura cristalina⁴¹.

A oxidação da pirita, pela ação direta do oxigênio do ar, em presença de água, segundo Strauss et al.¹¹ pode ser descrita pela equação química (3.1):



O oxigênio do ar também pode participar da oxidação da pirita de forma indireta, pela geração num primeiro momento de íons férrico, que então oxidam a pirita. A ação dos íons férrico na oxidação da pirita pode ser descrita pelas equações (3.2) e (3.3):



No entanto, na literatura existem diversas propostas deste mecanismo de oxidação, tanto envolvendo os sítios de ferro na etapa inicial como diferentes espécies intermediárias. O comportamento eletroquímico da pirita realizado por Almeida⁴³ sugere a formação de uma monocamada de $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ em potenciais logo acima do potencial de circuito aberto. Os átomos de ferro e grupos de S_2^{2-} que permanecem na superfície formam uma camada, deficiente em ferro. Estas duas fases propiciam a passivação do mineral. Com o aumento do potencial, as reações de oxidação prosseguem, removendo ferro de sítios mais profundos e a difusão na fase sólida poderia ser a etapa determinante da velocidade de reação. Acima de um potencial crítico, a superfície começa a se decompor.

Dos sulfetos metálicos a pirita é a forma mais comum e difundida, sendo encontrada em diversas partes do mundo. A pirita é formada tanto em altas como em baixas temperaturas, mas provavelmente a maior parte é formada em altas temperaturas. Ocorre como uma segregação magmática, como um mineral coadjuvante em rochas ígneas, e em contato com depósitos metamórficos e veios hidrotérmicos. Este mineral é bastante comum em rochas sedimentares, tanto primárias como secundárias, e freqüentemente aparece associada com outros minerais, tais como: calcopirita, esfarelita e galena⁴⁴.

A pirita é freqüentemente extraída de minérios de ouro e cobre. Devido a grande quantidade de enxofre presente no minério, apenas é utilizada para extração de ferro em países onde os minérios de óxido de ferro não são

disponíveis. Sua principal utilização é como fonte de enxofre na produção de ácido sulfúrico e sulfatos ferrosos. O sulfato ferroso é utilizado como dessecante, na confecção de tintas, como preservativo de madeiras e agente desinfetante³⁸. A oxidação do dissulfeto de ferro nos processos hidrometalúrgicos, em condições naturais ou durante o tratamento de minérios de cobre ou concentrados, produz íon ferroso, íon férrico, óxidos de ferro, enxofre e ácido sulfúrico. De forma geral, sabe-se que no processo de oxidação da pirita, o Fe^{2+} presente no retículo cristalino passa a Fe^{3+} e o dissulfeto passa a vários números de oxidação, sendo os mais estáveis o 0 e o 6+. O mecanismo detalhado da oxidação da pirita em meio ácido foi estudado através de técnicas eletroquímicas por Giannetti⁴⁴. Dentre os fatores que controlam o comportamento interfacial do FeS_2 foram analisados os efeitos de variáveis experimentais extrínsecas (como o potencial, pH, luz e a presença de Ag^+ na solução) e intrínsecas (especialmente as propriedades elétricas e a composição química) das amostras empregadas.

A marcassita possui a mesma composição química da pirita porém cristaliza-se no sistema ortorrômbico. Esta estrutura, tal como a pirita, contém os pares S_2 com espaçamento bem próximo. Não é muito esclarecido a estabilidade dos campos nestas duas formas polimórficas. Enquanto a pirita se conserva perfeitamente nos mostruários, a marcassita altera-se facilmente por oxidação, produzindo sulfatos de ferro e ácido livre de alto efeito corrosivo. Este fato confirma que, em geral, a pirita é muito mais estável que a marcassita. Pelas ocorrências geológicas pode-se concluir que a marcassita ocorre numa faixa de baixa a médias temperaturas em rochas sedimentares e veios ferríferos. Evidências experimentais indicam que a marcassita é meta-estável em relação à pirita e a pirrotita em temperaturas superiores a 157°C . Diferentes condições ambientais favorecem a formação de marcassita ou pirita, sendo que, a primeira se forma em pH abaixo de 5 e a segunda em valores acima de 6, quando os ânions polissulfetos predominam na estrutura⁴⁵.

O dissulfeto de ferro pode ser obtido tanto por síntese como através da purificação do mineral. O FeS_2 , tanto purificado quanto sintetizado, deve ser utilizado finamente dividido de forma a resultar numa melhor performance eletroquímica, devido ao aumento da área superficial, embora o material excessivamente fino possa gerar problemas de compactação no processamento da mistura catódica. Segundo estudos realizados por Pemsler e Litchfield⁴⁶ o FeS_2 , para fins eletroquímicos, deve apresentar um tamanho de partícula entre - 325 + 450 mesh e uma pureza superior a 98 %.

A reatividade do dissulfeto de ferro tem sido relacionada com a morfologia e com a procedência do mineral. Por exemplo, é relatado na literatura que cristais bem formados são mais estáveis. Quando se leva em conta a estrutura cristalina, o arranjo ortorrômbico do FeS_2 (marcassita) é menos estável que o cúbico da pirita. O dissulfeto de ferro de origem mineral para fins eletroquímicos é basicamente obtido da purificação da pirita⁴⁷.

A pirita apresenta dois conjuntos de impurezas principais: as solúveis em solução ácida e o quartzo (SiO_2). O limite máximo de teor de SiO_2 no dissulfeto de ferro é de 2%, pois acima desse valor há perda considerável de capacidade do despolarizante. Normalmente a pirita costuma vir acompanhada de outros minerais, sendo comum à presença dos elementos Ba, C, Al, Mg, Si, Ca e K. Estes elementos são predominantes na “rocha mãe” e aparecem principalmente na forma de quartzo, carbonatos (de cálcio e magnésio) e minerais da classe dos filossilicatos (por exemplo, talco, serpentina, etc.)⁴⁴. Outros elementos, como o As e o Co podem aparecer associados à pirita na forma de sulfetos. A estrutura da arsenopirita pode ser derivada da estrutura da marcassita pela substituição de um dos S por unidade da fórmula pelo As. A coordenação geral dos átomos na marcassita e na arsenopirita é aproximadamente a mesma em ambas as estruturas. A presença de outros sulfetos metálicos nem sempre é maléfica ao desempenho eletroquímico como por exemplo para o CoS_2 que possui elevado potencial padrão e é citado como aditivo em células de FeS_2 ³⁷.

Os processos de purificação da pirita diferem basicamente na forma de remoção do quartzo e dos demais rejeitos silicosos. O material bruto pode ser preliminarmente separado numa mesa de concentração para aumentar o teor de pirita na amostra considerada e em seguida classificado em 230 mesh. Na rota mais tradicional a pirita é lixiviada com ácido clorídrico concentrado (1/1 v/v) para remoção das impurezas de ferro solúveis em ácido. Posteriormente, a pirita é lixiviada com ácido fluorídrico concentrado para remoção do quartzo presente e da ganga silicosa, que reduzem a capacidade eletroquímica do dissulfeto de ferro. Após os processos de lixiviação, lavagem e secagem é possível obter a pirita com pureza de até 98,6%^[48-50].

Um método alternativo realiza a remoção física do quartzo, empregando a técnica de flotação. O processo envolve a dispersão do mineral em meio aquoso com pH controlado. Um agente espumante é usado em conjunto com agentes coletores. Para os sulfetos vários xantatos são normalmente usados como coletores (< 0,05% em massa). Em condições apropriadas, à medida que a solução é aerada por misturação, as partículas de dissulfeto aderem a

pequenas bolhas de ar. A pirita, com menor teor de impurezas, tende a se concentrar na parte de cima da célula de flotação, sendo em seguida recolhida. A ganga silicosa indesejada acumula-se no fundo da célula. O mineral flotado concentrado é submetido a uma nova flotação para uma purificação adicional.

De acordo com Guidotti⁵¹, após os processos de flotação, com material classificado em 230 mesh, a 30% de sólidos; lixiviação, com HCl; lavagem e secagem pode-se obter a pirita com 98,5% de pureza. As impurezas solúveis em ácido totalizaram 0,55% e as insolúveis 0,95%. Valores correspondentes para o material de alimentação indicam respectivamente, 2% e 15%. As impurezas de sulfetos de Zn e Cu foram em média de 0,05 e 0,06 %, respectivamente, sendo insignificantes no ponto de vista eletroquímico. Os óxidos de Mg, Ca, e Al, outras impurezas típicas, também são eletroquimicamente inertes.

Em relação ao processo da lixiviação com ácido fluorídrico concentrado, a flotação apresenta as vantagens de menor agressividade ao meio-ambiente, menor custo e menor risco a saúde humana. A performance da flotação é bem próxima ao ataque ácido concentrado e em ambos os casos atinge-se os requisitos requeridos pelos sistemas eletroquímicos.⁵²

O dissulfeto de ferro pode ser sintetizado tanto por via úmida, rota hidrometalúrgica, quanto por via seca, rota pirometalúrgica. O processo em meio aquoso engloba duas etapas, com a formação em primeiro estágio de sulfeto ferroso, que ao se oxidar permite a obtenção do dissulfeto de ferro.⁵³

No método estudado por Cunha¹, o sulfeto ferroso é obtido a partir da mistura de soluções de cloreto ferroso (FeCl_2) e sulfeto de sódio penta-hidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sendo então adicionado, em frasco apropriado, uma solução 0,1M de NaOH e água. Em seguida, veda-se o frasco com filme plástico e aguarda-se o aparecimento de uma coloração preta na solução original. A água utilizada no processo deve ser previamente deionizada e borbulhada com nitrogênio gasoso durante meia hora.

Para precipitação da pirita deve-se adicionar seqüencialmente: enxofre elementar p.a., água, suspensão de FeS e solução tampão $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$. A mistura deve ser rápida de forma a evitar a formação de bolhas. O frasco deve ser tampado e vedado com filme plástico e colocado em estufa a 60°C. A agitação é manual e realizada uma vez ao dia até se completar um total de 170 h. Ao final do tempo estabelecido, filtra-se a polpa ainda quente, em sistema de filtração por membrana. O precipitado é então lavado com água, dissulfeto de carbono e acetona.

O processo por via seca consiste na reação entre o enxofre e o ferro em pó em um ou dois estágios, sob altas temperaturas. Na primeira etapa do processo em dois estágios ocorre a reação entre o enxofre fundido (100 % de excesso) e o ferro em pó, em atmosfera inerte, numa temperatura que varia de 200°C a 445°C. O ferro pode ser previamente recozido em atmosfera de hidrogênio. Deve-se aguardar o tempo suficiente para a conversão das matérias-primas em pirrotita, prosseguindo com o resfriamento e classificação do material sintetizado. O segundo estágio é caracterizado pela reação da pirrotita com vapores de enxofre sob temperaturas que variam desde 420°C a 550°C por um período de algumas horas.

Para garantir um teor muito baixo de oxigênio na amostra final de pirita, é desejável que se promova uma desoxidação na superfície do grão de ferro usado no primeiro estágio. Esse ferro pré-tratado pode ser obtido pela passagem de hidrogênio a 500°C sobre o material por algumas horas.

A reação do enxofre fundido e do ferro recozido em hidrogênio produz melhores resultados se processada, em temperatura variando entre 325°C a 445°C, em fornos rotatórios para garantir a mistura íntima entre os reagentes e evitar a aglomeração do pó de ferro restante. Como a primeira conversão de ferro a pirrotita é muito rápida e extremamente exotérmica, o calor deve ser dissipado, visto que o superaquecimento localizado pode provocar a sinterização do ferro e até mesmo a fusão do ferro residual. A pirrotita pode ser resfriada e peneirada a -100 mesh. No segundo estágio a pirrotita reage com vapor de enxofre (8% em excesso) a uma temperatura que deve variar entre 475°C a 525°C, sempre sob constante misturação.

Para o processo em um único estágio, a temperatura reacional deve variar continuamente até 525°C. Recomenda-se conduzir a reação em ausência de oxigênio e umidade, o que pode ser obtido através da passagem de uma corrente de gás inerte após o carregamento do reator⁵⁴.

A investigação do comportamento físico-químico do dissulfeto de ferro é realizada por uma grande variedade de técnicas experimentais⁴. Entre as medidas eletroquímicas empregadas no estudo do comportamento catódico da pirita podem ser citadas o registro da curva potenciodinâmica I/E, do espectro de impedância, determinação de parâmetros eletrocinéticos, do potencial a circuito aberto e da curva de polarização. Com o intuito de determinar a estequiometria das reações de dissolução em meio ácido são realizadas análises dos produtos em solução e o acompanhamento do oxigênio-18 como radiotraçador⁵⁴. A detecção dos produtos interfaciais e a caracterização da morfologia da superfície

dos compostos fornece importantes subsídios na elucidação do mecanismo eletroquímico, independente do meio reacional empregado ser aquoso ou sais fundidos. Várias técnicas espectroscópicas e de microscopia podem ser aplicadas, tais como: a espectroscopia de foto-elétrons, espectroscopia Auger, espectroscopia Raman, espectroscopia de emissão de raios X, espectroscopia de emissão atômica por plasma, difração de raios X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de tunelamento de elétrons^[55-57].

Nos sistemas com eletrólitos de cloretos fundidos a natureza higroscópica dos materiais eletródicos é um fator complicador, restringindo os métodos de análise e tornando necessário o desenvolvimento de técnicas específicas para a preparação das amostras⁵⁸. A manipulação desses materiais deve ser executada em ambiente de atmosfera controlada, sendo a temperatura mantida na faixa de 15°C e a umidade relativa do ar inferior a 5%. O principal solvente aplicado na remoção do eletrólito é a água, porém este tratamento pode afetar a integridade das características superficiais da amostra. No caso de compostos inertes a este solvente, tais como $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$, KFeS_2 e FeS_2 , a retirada do material higroscópico facilita as análises⁵⁹.

3.2

Características dos eletrólitos de sais fundidos

Os eletrólitos de sais fundidos revelam grande interesse tecnológico, especialmente nas áreas onde as soluções aquosas possuem restrições eletroquímicas. A ampla faixa de potencial entre os limites de decomposição dos líquidos iônicos permite a eletrodeposição dos metais mais eletropositivos ou a preparação dos elementos mais eletronegativos, tais como o fluoreto. A estabilidade térmica aliada a baixa pressão de vapor são adequadas aos processos eletroquímicos em alta temperatura, permitindo rápidas taxas de reação e elevada condutividade elétrica. Além disso, estes eletrólitos são capazes de solubilizar diversos compostos inorgânicos, tais como: óxidos, nitretos, carbetos e outros sais. Deste modo possuem diversas áreas de aplicação em eletrometalurgia, recobrimento metálico, tratamento de subprodutos e conversão de energia²⁴. Entretanto, devido a extrema corrosividade e higroscopicidade destes materiais, os processos envolvem uma série de dificuldades técnicas na especificação de projeto dos materiais, envolvendo uma nova área de conhecimento científico.

A classificação tradicional dos sistemas de sais fundidos leva em conta o anion ou grupo químico do anion em questão. O exemplo mais relevante a ser citado são as misturas eutéticas dos haletos dos metais alcalinos, que são largamente empregados na extração de metais, em pilhas e baterias e no processamento de combustível nuclear. As misturas eutéticas dos nitretos destes metais também possuem diversas aplicações em tratamentos metálicos, nitrações orgânicas e armazenamento de energia.

As misturas de sais de haletos de metais alcalinos são caracterizadas por possuírem elevada condutividade iônica ($> 100 \text{ Sm}^{-1}$)². Embora necessitem de temperaturas operacionais mais elevadas em comparação aos nitratos, são mais estáveis termicamente²⁷. Estas propriedades são importantes características dos eletrólitos de pilhas e baterias, visto que permitem gerar altas densidades de corrente com baixos valores de resistência interna, sem maiores problemas de dissipação de calor. No entanto, estes dispositivos necessitam de uma temperatura operacional elevada para manter o eletrólito fundido e eletroquimicamente ativo. Além deste gasto energético, pelo menos na fase inicial, devido a extrema corrosividade e higroscopicidade destes eletrólitos é necessário o desenvolvimento de materiais específicos para os substratos, coletores de corrente, separadores, invólucros de acondicionamento, isolamentos térmicos e cerâmicas refratárias. O processamento dos haletos, devido a elevada higroscopicidade, requer um rígido controle ambiental com umidade controlada na faixa inferior a 5%UR.

Atualmente com a pesquisa de novas fontes energéticas mais eficientes e com tecnologia limpa, existe um crescente interesse na aplicação de eletrólitos de sais fundidos em sistemas de geração e armazenamento de energia, incluindo baterias para veículos e dispositivos de emergência, células a combustível, pilhas térmicas, células solares e plantas nucleares.

Dentre os sais de metais alcalinos, o eletrólito comumente utilizado com o sistema M/FeS₂ é o eutético LiCl - KCl. Comparativamente aos demais haletos é o que apresenta melhor relação de condutividade e ponto de fusão com custo mais acessível. Além disto, possui um elevado potencial de decomposição permitindo a utilização de uma série de metais alcalinos ou alcalinos terrosos como materiais anódicos, especialmente cálcio e lítio².

A mistura eutética composta pelos sais de cloretos de lítio e potássio, representada no diagrama de fases abaixo (figura 3.2), é um sistema binário simples largamente conhecido com ponto de fusão de 625K e composição eutética: 45 %pp LiCl - 55 %pp KCl²⁵.

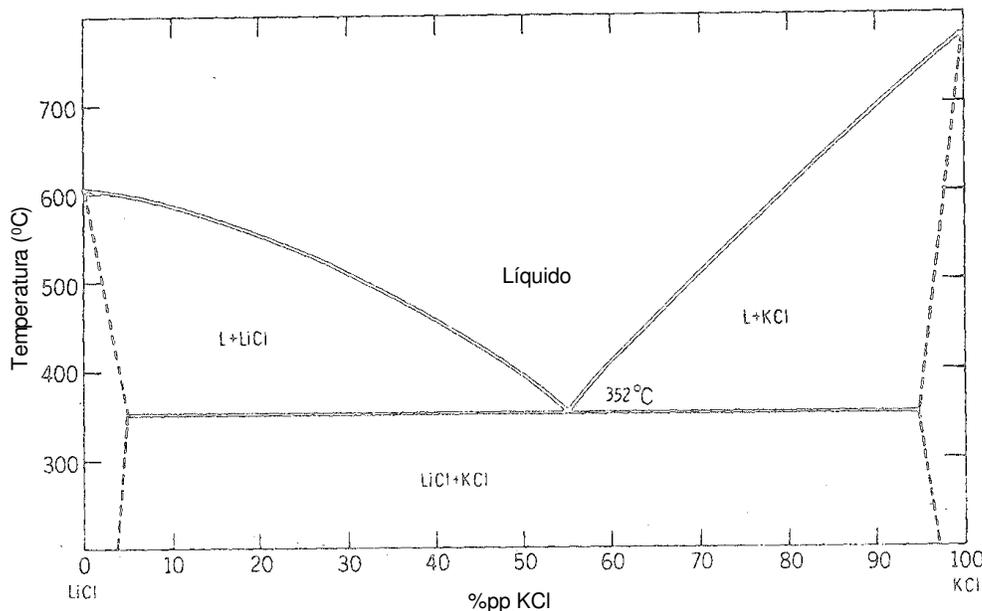


Figura 3.2 – Diagrama de fase do sistema binário LiCl-KCl²⁵

3.3

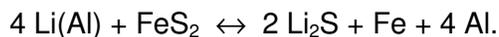
Estudo do mecanismo de reações químicas e eletroquímicas

A análise do mecanismo global do sistema eletroquímico do dissulfeto de ferro em sais fundidos envolve a redução do ferro presente no material catódico até ferro metálico. No entanto, este mecanismo de redução eletroquímica é complexo e possivelmente ocorre em diversas etapas, com a formação de uma série de compostos intermediários no eletrodo positivo. Alguns destes produtos podem continuar transmitindo carga desde que não ocorra polarização excessiva no catodo.

O grande número de artigos relacionados a este tema demonstra a complexidade do estudo destes mecanismos, freqüentemente influenciado por mais de uma variável. Além disso, a composição dos polissulfetos formados é de difícil definição, sendo encontrada divergência entre os autores. De forma análoga ao processo de oxidação da pirita em meio aquoso, o mecanismo

reacional é um assunto com pontos controversos e poucas investigações voltamétricas foram realizadas no eletrólito de cloretos fundidos.

Atualmente o anodo mais empregado em parceria com o dissulfeto de ferro em eletrólitos de sais fundidos é o lítio na forma de uma liga com o alumínio²⁰. Nestas células a reação global mais provável é descrita da seguinte forma:



No mecanismo anódico ocorre a oxidação do lítio presente na liga Li(Al). O alumínio não reage eletroquimicamente sendo utilizado para passivar o lítio, facilitar o manuseio durante o processamento e minimizar os custos⁶⁰.

O mecanismo catódico se processa em várias etapas, envolvendo reações químicas e eletroquímicas, sendo preponderante na performance eletroquímica. Cabe ressaltar, conforme descrito no item 3.1.2, que no dissulfeto de ferro o estado de oxidação apresentado pelo ferro é (II), com o enxofre na forma do polissulfeto S_2^{2-} . A caracterização e o estabelecimento da estequiometria exata dos polissulfetos não é trivial, dependendo de parâmetros intrínsecos e extrínsecos ao processo eletroquímico. A tabela 3.1 mostra os principais compostos citados na literatura. As referências listadas utilizaram diversas técnicas analíticas na identificação destes compostos. Nesta tabela verifica-se que existe antagonismos entre as várias proposições apresentadas na literatura. Isto deixa claro, que apesar da relevância do tema, a elucidação do mecanismo eletródico não é bem estabelecida.

O principal composto citado na literatura, tanto para eletrodos de FeS como FeS_2 , é o Li_2FeS_2 (fase X). O desproporcionamento do Li_2FeS_2 com a formação do produto final Li_2S e Fe é bastante provável do ponto de vista eletroquímico. Atualmente, como mostrado na tabela 3.1, a formação deste composto é aceita pela maioria dos autores sendo que, em geral, ocorre em grandes quantidades e apresenta fácil comprovação pelos métodos analíticos triviais. Exames por microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificam a formação de uma camada na interface do material catódico relativa ao composto Li_2FeS_2 apresentando cristais com morfologia característica acicular⁵⁸. A morfologia desses cristais, especialmente a espessura das agulhas formadas, pode ser correlacionada com a drenagem de corrente aplicada⁶¹⁻⁶².

Outro composto frequentemente descrito é o $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ (Fase Z). Este composto, dependendo das condições operacionais, pode continuar reagindo com a formação de Li_2FeS_2 , e conseqüentemente Li_2S e Fe considerados os

produtos finais do mecanismo eletródico⁶³. O composto $\text{Li}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$ também é citado como um intermediário da formação do Li_2FeS_2 ^{64,65}.

Alguns autores sugerem a ocorrência de mais uma etapa antes da formação do Li_2FeS_2 ^[66-68]. A seqüência destas reações é detalhada na análise do diagrama de fases Li-Fe-S descrita no item 3.4. Porém, a tentativa de comprovação deste composto realizada por Sharma⁶⁹ utilizando a difração de raios X não foi bem sucedida. As análises indicaram a possibilidade de outros dois compostos: $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$ (LiFeS_2) e $2 \text{Li}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_3\text{S}_4$ ($\text{Li}_{1,333}\text{FeS}_2$).

Tabela 3.1 - Comparação dos principais polissulfetos citados na literatura como compostos intermediários presentes no mecanismo de redução do eletrodo FeS_2/Fe em sais fundidos

Polissulfetos intermediários	Referência Bibliográfica
Li_2FeS_2 , $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$	57, 61, 62, 70, 71
Li_2FeS_2 , $\text{Li}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$	37, 64, 65, 68
Li_2FeS_2 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$	63, 77
Li_2FeS_2 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_{2-x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($x \cong 0,2$)	5
Li_2FeS_2 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$, $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$	58
Li_2FeS_2 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$, $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$, KFeS_2 , $\text{Li}_{2,33}\text{Fe}_{0,67}\text{S}_2$	67
$\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$, Li_2FeS_2 , $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$, Li_2FeS_2 , $\text{Li}_4\text{Fe}_3\text{S}_6$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$, Li_2FeS_2 , $\text{Li}_{1,2}\text{Fe}_4\text{S}_{11}$, Li_7FeS_6 ,	76

Alguns autores identificam a formação do composto $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ (Fase J) através de uma reação química com a participação do eletrólito⁷⁰. Segundo Battles e Mrazek⁷¹ a composição química e a morfologia deste composto pouco conhecido é análogo ao mineral *djerfisherite*, identificado pela primeira vez em 1966 em alguns meteoritos. A caracterização deste composto, sintetizado por Tomczuk et al.⁶⁷, permitiu a confirmação da similaridade das estruturas. Este composto pode ser responsável pela polarização excessiva no catodo, dificultando a difusão iônica na interface e tornando-se uma das principais variáveis no comportamento da célula⁷². Este processo influencia diretamente o

tempo de vida útil, especialmente em elevadas densidades de corrente, sendo este composto considerado o fator limitante do período operacional da pilha.

A formação dos compostos de reações com a participação do KCl dependem da composição do eletrólito empregada nos testes. Quando a mistura de cloretos de lítio e potássio utiliza a composição do ponto eutético (45% LiCl / 55% KCl) o composto $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ é detectado em quantidades apreciáveis, tanto por técnicas metalográficas como por difração de raios X, embora em geral em menores proporções que os demais compostos. Em temperaturas abaixo de $473\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre o equilíbrio das fases $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$, Li_2S e Fe mas a conversão química do composto formado eletroquimicamente Li_2FeS_2 em $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ é um processo de cinética lenta⁷³. Em altas densidades de corrente, células com este eletrólito apresentaram a formação do composto KFeS_2 em pequenas quantidades. A identificação só foi possível através de técnicas metalográficas mais sensíveis não sendo detectado por difração de raios X. Empregando uma composição de eletrólito rica em KCl o composto KFeS_2 aparece em quantidades apreciáveis.

Desde as primeiras pesquisas realizadas^[74,75], onde ficou comprovada a ocorrência de fases intermediárias, diversos métodos analíticos vem auxiliando nesta caracterização. Devido as características específicas dos compostos formados a determinação analítica em geral deve ser realizada por uma combinação de técnicas. Os principais compostos intermediários foram pesquisados empregando técnicas metalográficas e análises por difração de raios X por Martin⁶⁸, sendo possível a identificação através das características individuais apresentadas na tabela 3.2. Os parâmetros detalhados relativos a identificação destes compostos por difração de raios X são descritos por Tomczuk et al.⁶⁷.

Tabela 3.2 – Características dos principais compostos intermediários do mecanismo de redução do eletrodo FeS_2/Fe em sais fundidos

Composto	Cor	Sistema Cristalino
FeS_2	Branco	Cúbico
KFeS_2	Rosa	Monoclínico
$\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$	Cinza claro	Monoclínico
$\text{Li}_{2,33}\text{Fe}_{0,67}\text{S}_2$	Cinza claro	Hexagonal
$\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$	Amarelo	Hexagonal
$\text{Li}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$	Laranja	Cúbico
Li_2FeS_2	Cinza médio	Hexagonal
Li_2S	Cinza claro	Cúbico

O estudo dos fatores termodinâmicos e cinéticos relevantes do processo de redução do dissulfeto de ferro na mistura eutética LiCl-KCl pode ser feito através de células unitárias ou montagens eletroquímicas especiais com condições controladas de modo a isolar as variáveis mais significativas. Métodos experimentais de medidas de potencial são freqüentemente utilizados para estudo de reações químicas em sais fundidos⁷⁸. Várias técnicas eletroquímicas, simulando condições operacionais semelhantes ao funcionamento da pilha, permitem o estudo deste mecanismo de reações e a influência exercida nos sobrepotenciais de eletrodo⁷⁹.

Dentre as diversas opções de técnicas experimentais citadas anteriormente para a investigação de processos eletródicos com mais de uma etapa, a voltametria linear cíclica fornece importantes informações semi-quantitativas. Além disso o levantamento de dados em toda a faixa de potencial produz um verdadeiro “espectro eletroquímico”⁸⁰.

O grande número de artigos relacionados ao comportamento eletroquímico do enxofre, íon sulfeto e sulfetos metálicos é evidente na revisão bibliográfica realizada. De particular interesse é a diferença de resultados com enxofre ou sulfetos na mistura eutética de cloretos de lítio e potássio apresentados por vários pesquisadores. Kennedy e Adamo⁸¹ utilizaram a voltametria cíclica com

enxofre e observaram um processo em duas etapas com a transferência de um elétron, sendo o produto final da redução o S_n^- ($n \geq 2$). Cleaver et al.⁸² partindo do íon dissulfeto também observaram um processo de transferência em duas etapas de um elétron chegando a enxofre. Entretanto, a posição dos picos deste dois experimentos é diferente.

Através da cronopotenciometria do sulfeto de cálcio foram reportadas três oxidações sendo uma correspondente a reação reversa de redução⁸³, com os números de elétrons transferidos em cada estágio de oxidação analisados respectivamente como um, dois e dois. Weaver e Inman⁸⁴ observaram por cronopotenciometria o comportamento do polissulfeto de potássio e do sulfeto de sódio na mistura salina LiCl-KCl deduzindo que o S_4^- é reduzido a S_2^- e que o íon sulfeto é oxidado a enxofre polimérico e polissulfetos. A voltametria cíclica do sulfeto de lítio mostra apenas dois estágios de oxidação até o enxofre, mas três etapas de redução retornando ao íon sulfeto. Portanto, o comportamento eletroquímico de eletrodos de enxofre e do íon sulfeto não é bem esclarecido com relação aos diversos processos de oxiredução possíveis.

Embora pilhas de sais fundidos tendo o enxofre como material catódico possam proporcionar densidades de energia elevadas, longos tempos de vida útil não são permitidos, entre outras razões, pela vaporização de enxofre corrosivo. As melhores perspectivas de desenvolvimento de materiais catódicos com enxofre recaem nos sulfetos e dissulfetos metálicos, sendo o dissulfeto de ferro o mais estudado.

O cálculo dos potenciais das principais reações do sulfeto e dissulfeto de ferro no eletrólito de sais de cloretos de lítio e potássio a 450°C em relação ao eletrodo padrão de platina é uma ferramenta preciosa na interpretação dos voltamogramas. Estes valores, apresentados na tabela 3.3, foram obtidos através da aplicação dos dados termodinâmicos disponíveis na literatura na relação $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$ e utilizando o potencial padrão do par $Fe(II) / Fe(0) = -1,172 V$ (vs SMPE)⁸⁵.

Tabela 3.3 - Valores dos potenciais padrão das reações do sulfeto e dissulfeto de ferro calculados em relação ao SMPE a 450⁰C

Semi-reações	E ,V
$\text{Fe}^{+2} + \text{S}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FeS}_2$	- 0,324 ^a
$\text{Fe}^{+2} + \frac{1}{2} \text{S}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FeS}$	- 0,551 ^a
$\text{FeS}_2 + \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{FeS}$	- 0,778 ^a
$\frac{1}{2} \text{S}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	- 1,130 ^a
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 1,172
$\text{FeS}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{S}^{2-}$	- 1,357
$\text{FeS}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + 2 \text{S}^{2-}$	- 1,554 ^a
$\text{FeS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	- 1,751
$\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl} + 46\text{e}^- \rightarrow 24\text{Fe} + 23\text{S}^{2-} + \text{LiCl} + 3 \text{K}_2\text{S}$	- 1,757
$\text{Li}_2\text{FeS}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + \text{S}^{2-} + \text{Li}_2\text{S}$	- 1,758

^a Reação hipotética

Estudos voltamétricos para o sulfeto e dissulfeto de ferro no eletrólito de LiCl-KCl a 450⁰C utilizando o grafite como contra-eletrodo e a prata como eletrodo de referência foram realizados por Kam e Johnson⁷⁰. Para uma melhor comparação com outros dados apresentados na literatura os valores potenciais foram convertidos em relação ao eletrodo padrão de platina.

Para o sulfeto de ferro os autores determinaram por voltametria cíclica com taxa de varredura de 50 mVs⁻¹ a formação de cinco picos catódicos. O primeiro pico foi identificado próximo a -1,75 mV correspondendo a redução do sulfeto de ferro a ferro metálico em concordância com o valor teórico apresentado na tabela 3.3. Num exame mais criterioso, com taxa de varredura mais lenta (5 mVs⁻¹), este pico revelou a presença de quatro ondas. Os autores sugerem uma seqüência de reações eletroquímicas e químicas através da comparação dos valores teóricos e considerando a formação das fases

intermediárias $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ e Li_2FeS_2 . O aumento da velocidade de varredura desloca ligeiramente a primeira onda para a região catódica, indicando uma reação com pequeno grau de irreversibilidade ou possivelmente seguida por uma reação química⁸⁶.

Do mesmo modo, com o mesmo aumento da velocidade de varredura a segunda onda é deslocada para a região catódica. Este deslocamento é proporcional a raiz quadrada da taxa de varredura, indicando um aumento na resistência do eletrodo e sugerindo que a reação é seguida de uma etapa química. Esta reação foi comprovada por Melendres et al.⁸⁷.

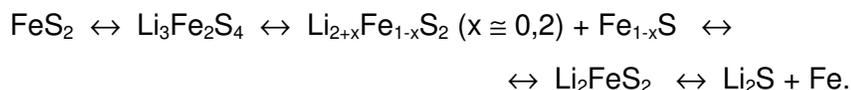
A posição da terceira onda sugere a reação eletroquímica do Li_2FeS_2 com a formação do produto final Li_2S . O quarto pico catódico apresentou-se de forma tênue e de difícil definição, possivelmente devido a evaporação do enxofre e possíveis reações com outras espécies de sulfetos. Dentre os picos apresentados no voltamograma, a reação de eletrodo do quinto pico é a mais facilmente deduzida. A posição do pico e as propriedades do voltamograma indicam a reação de oxidação do íon férrico a ferroso.

No caso do eletrodo de dissulfeto de ferro, de modo similar ao sulfeto de ferro, o estudo voltamétrico com taxa de varredura de 10 mVs^{-1} também determinou a possível formação de cinco picos catódicos⁷⁰. No entanto, os picos do voltamograma aparecem de forma tênue e a determinação das reações envolvidas não fica bem estabelecida. Neste caso, o emprego da voltametria cíclica com taxas mais lentas deve caracterizar melhor os picos e as respectivas reações eletroquímicas.

3.4 Diagrama de fases do sistema Li-Fe-S

Através de um extenso estudo de identificação das fases do sistema Li-Fe-S em altas temperaturas, combinado com relatos de outros autores, Tomczuk et al.⁶⁷ realizou a construção do diagrama de fase para a temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Os diversos métodos de caracterização destes compostos descritos na literatura foram apresentados no item 3.3. O diagrama ternário é apresentado de forma simplificada na figura 3.3 e as composições das principais fases citadas encontram-se na tabela 3.4. As linhas pontilhadas A – L e H – M do diagrama correspondem respectivamente aos mecanismos reacionais simplificados dos eletrodos de FeS_2 e FeS embora, como dito anteriormente, este processo é mais complexo e envolve a formação de várias fases. Naturalmente a validade desses

mecanismos restringe-se a ausência da formação de compostos com o KCl do eletrólito, tais como $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$, evitando assim a necessidade de construção de diagrama quinário. A linha pontilhada H – M do diagrama corresponde ao mecanismo de reação em duas etapas do FeS, com a formação do composto intermediário Li_2FeS_2 que se desproporciona em Li_2S e Fe. A seqüência do mecanismo do FeS_2 , representada pela linha pontilhada A – L do diagrama, é descrita como:



As principais fases ternárias deste diagrama corresponde ao ponto F, relativo ao composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ (ou $\text{Li}_{1,5}\text{FeS}_2$), e ao campo C – D – E, que representa a solução sólida de composição aproximada $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0,33$). Quando $x = 0$ (ponto E) esta fase passa a representar o composto Li_2FeS_2 que conforme mostrado na tabela 3.1 é considerado pela maioria dos autores a principal fase intermediária dos sistemas eletroquímicos de sulfetos de ferro. No ponto D a estequiometria do composto passa ser $\text{Li}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{S}_2$ onde x assume o valor aproximado de 0,2 e está em equilíbrio com $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$. Quando $x \cong 0,33$ (ponto C) a composição passa a ser $\text{Li}_{2,33}\text{Fe}_{0,67}\text{S}_2$ e este composto está em equilíbrio com Li_2S e FeS_2 .

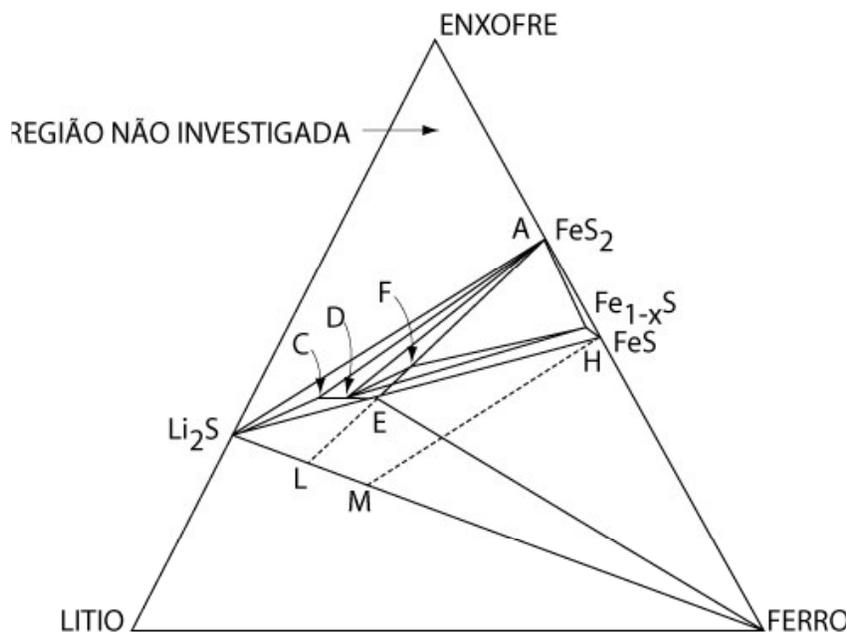


Figura 3.3 – Diagrama de fase do sistema Li-Fe-S⁶⁷

Tabela 3.4: Principais compostos apresentados no diagrama de fase do sistema Li-Fe-S

Simbologia	Estequiometria aproximada do composto
F	$\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$
E	Li_2FeS_2
D	$\text{Li}_{2,2}\text{Fe}_{0,8}\text{S}_2$
C	$\text{Li}_{2,33}\text{Fe}_{0,67}\text{S}_2$
A - D - F	$\text{FeS}_2 + \text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2 + \text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$
A - C - D	$\text{FeS}_2 + \text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$
C - D - E	$\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$
A - F	$\text{FeS}_2 + \text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2 + \text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$
D - F	$\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2 + \text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$

O estudo dessas diversas fases intermediárias formadas através de uma seqüência de reações químicas e eletroquímicas demonstra que o mecanismo catódico do dissulfeto de ferro em sais fundidos é influenciado por uma diversidade de parâmetros. Além disso, a estequiometria dos polissulfetos formados é de difícil caracterização e a influência destes compostos nos sobrepotenciais de eletrodo não é claramente conhecida.

As técnicas voltamétricas são comumente utilizadas para a avaliação da cinética de redução eletródica para eletrólitos de sais fundidos. No levantamento das medidas eletroquímicas é necessária a viabilização de uma configuração de eletrodos. Os levantamentos polarográficos realizados nesta pesquisa por voltametria linear cíclica contra o eletrodo de referência de prata pretendem determinar os parâmetros cinéticos relevantes do processo. Aliando os resultados voltamétricos com a caracterização dos produtos formados pretende-se propor o mecanismo eletródico do catodo de dissulfeto de ferro em eletrólitos fundidos.