

# **ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA BORNITA ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) UTILIZANDO-SE ELETRODO DE PASTA DE CARBONO (CPE)** Arena, F. A.; Garcia-Júnior, O.; Benedetti, A.V.; Bevilacqua, D.; Acciari, H.A.; Horta, D.G.

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica que tem sido cada vez mais utilizada por fornecer informações muito úteis sobre reações de óxido-redução. Baseia-se na aplicação de uma onda triangular de potencial em função do tempo e medida da corrente em função desse potencial. Esta variação do potencial é referida como velocidade de varredura do potencial,  $v$ . Basicamente, a técnica permite a medida do potencial formal de uma reação de eletrodo quando as espécies oxidadas ou reduzidas são estáveis durante o tempo requerido para a realização do registro do voltamograma cíclico. As reações de óxido-redução caracterizam-se pela presença de máximos catódicos e/ou anódicos, geralmente bem definidos, que auxiliam na identificação das espécies presentes no sistema considerado (Evans et al. 1983).

Embora os dados de CV sejam amplamente usados para a caracterização de processos redox e na investigação qualitativa de reações químicas acopladas, há uma aparente desvantagem inerente a esta técnica: as respostas das reações com transferência eletrônica lenta e das reações químicas rápidas associadas aos processos heterogêneos são difíceis de serem separadas, porém, são distinguíveis quando se estuda amplo intervalo de varreduras de potenciais.

A despeito desta aparente limitação, CV é muito adequada para estudar os mecanismos e taxas de oxidação/redução e tem sido muito utilizada na investigação da dissolução oxidativa de sulfetos minerais, permitindo alcançar um modelo muito próximo daquilo que é o comportamento real do sistema estudado. Tal técnica adota arranjos experimentais relativamente simples, especialmente os eletrodos de trabalho e possui grande sensibilidade às correntes elétricas relativamente baixas.

Neste trabalho, a VC é a técnica central de estudo dos eletrodos de CPE - espécie ativa em meio T&K, pH 1,8 com adição de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$  e os resultados permitiram discutir a interdependência entre os picos anódicos e catódicos da bornita, covelita, enxofre e cobre metálico. As espécies ativas utilizadas foram amostras naturais de bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) fornecidas pela Ward's Natural Science Establishment (Rochester, New York), amostras sintéticas de covelita em pó (Aldrich), amostras de enxofre (Aldrich) e amostras de cobre metálico. O meio T&K, Tuovinen e Kelly (1973), utilizado era composto por 0,5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,5 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  e 0,5 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , pH 1,8 e água destilada (q.s.p. 800 mL) com adição de  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ .

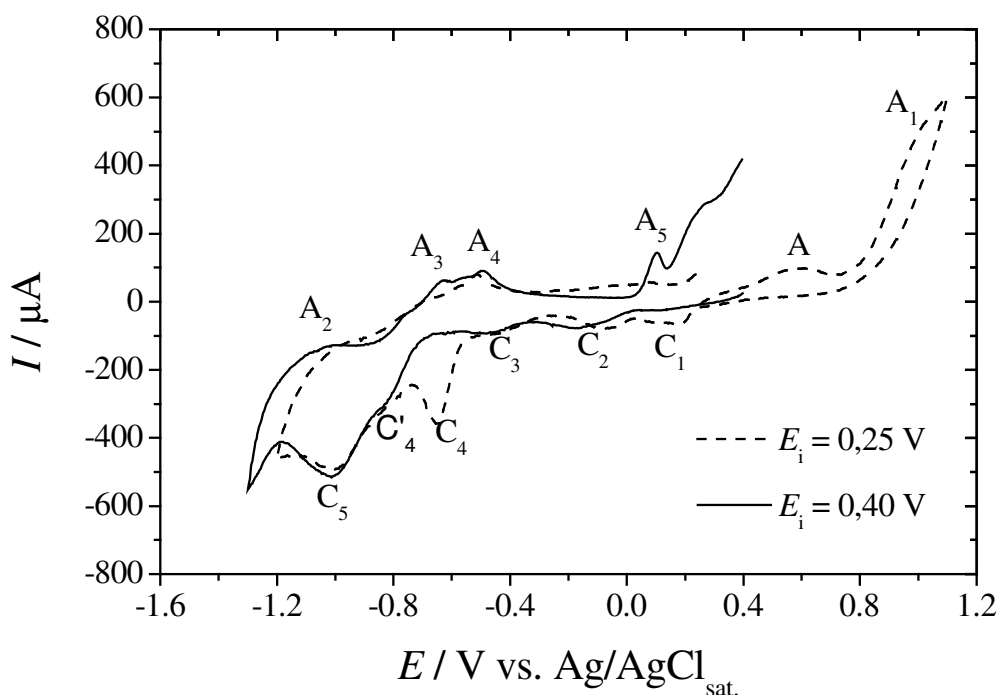
O CPE consistiu de uma pasta formada pela mistura de 0,2 g de grafite em pó (Aldrich), com tamanho de partícula menor do que  $20 \mu\text{m}$ , 0,05 g de bornita em pó (400 mesh) e 0,075 g de nujol, além da adição de 2,5 ml de clorofórmio durante a preparação, com a finalidade de se obter uma pasta homogênea. Outros CPEs também foram preparados, onde a bornita foi substituída por covelita, pó de cobre ou enxofre. Essa pasta foi empacotada em uma cavidade no corpo de um eletrodo, em contato com um disco de platina de área geométrica  $7,54 \text{ mm}^2$ , constituindo, desse modo, o eletrodo de trabalho.

Para os ensaios de CV utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos. Como eletrodo de referência foi usado o eletrodo de  $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat.}}$  e como

eletrodo auxiliar, uma rede de platina com área bem maior que aquela do eletrodo de trabalho. O CPE-bornita ou das outras substâncias químicas estudadas, constituiu o eletrodo de trabalho.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  com a célula eletroquímica conectada a um potenciostato MQPG-01, interligado a um computador por meio de uma interface MQI12/8PCC. A cada experimento foram renovadas a solução eletrolítica e a pasta de carbono.

Primeiramente, realizaram-se medidas de voltametria cíclica com CPE bornita que possibilitaram traçar um panorama geral do comportamento eletroquímico desse sulfeto mineral. Os voltamogramas iniciais tinham como objetivo a visualização dos principais picos formados durante a oxidação e redução da bornita seguida de uma interpretação desses picos com o auxílio de informações existentes na literatura. Na **Figura 1** estão ilustrados os voltamogramas obtidos para o CPE-bornita em meio ácido, quando se iniciou a varredura em  $+0,40 \text{ V}$  na direção negativa (curva contínua) e em  $+0,25 \text{ V}$  na direção positiva (curva tracejada). O potencial inicial,  $E_i$ , corresponde ao potencial de circuito aberto, OCP.



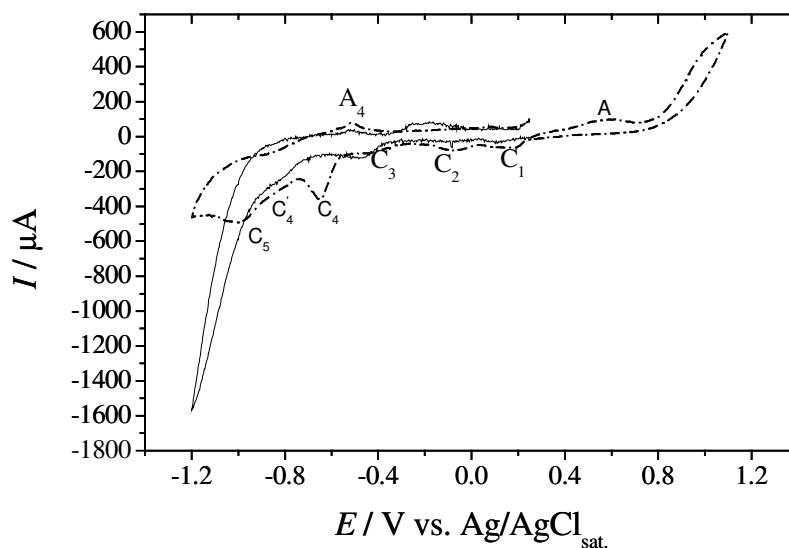
**Figura 1:** Voltamogramas cíclicos do CPE-bornita em meio ácido, obtidos a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .  
(—) direção negativa; (---) direção positiva.

Partindo-se do OCP na direção positiva (curva tracejada) foram observados dois picos de oxidação, A e  $A_1$ , respectivamente em 0,5 e 0,9 V. Na varredura reversa foram observados 5 máximos catódicos, sendo  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  entre -0,4 e 0,2 V e,  $C_4$  em -0,6 V,  $C_5$  em -1,0 V e um ombro em -0,85 V. Quando se inicia o voltamograma na direção negativa, partindo de 0,40 V, os picos  $C_1$  e  $C_4$  não são observados, enquanto que  $C_2$  e  $C_3$  são ligeiramente deslocados no sentido de potenciais negativos. Isso sugere a presença de traços de covelita na amostra original. Os picos  $C_5$  e  $C_4'$  foram observados em ambos os voltamogramas, sendo atribuídos à redução da

bornita com a formação de cobre metálico em  $C_5$ . O pico  $C_4$  foi observado após a oxidação da bornita. É possível que  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  estejam relacionados à redução dos produtos formados em A e  $A_1$ . Os picos de oxidação  $A_3$  e  $A_4$  são comuns para ambos os voltamogramas da Figura 1 e, provavelmente, correspondem à oxidação das espécies formadas em  $C_4$  e  $C_5$ . Os resultados sugerem que: (a) o pico A deve-se à oxidação do cobre da bornita com formação da covelita; (b) o pico  $A_1$  corresponde à oxidação de sulfeto, que coincide com um pico de oxidação observado para a covelita; (c)  $C_1$ ,  $C_2$ , e  $C_3$  relacionam-se à redução da covelita ( $CuS$ ) a calcocita ( $Cu_2S$ ), via compostos intermediários  $Cu_xS$  e, (d)  $C_4$  e  $C_5$  são atribuídos à redução da bornita até cobre metálico.

Tendo em vista que grande parte dos picos possui alguma relação com a covelita, foram realizados voltamogramas comparativos utilizando-se como eletrodos de trabalho um CPE-bornita e um CPE-covelita, **Figura 2**. O voltamograma obtido para o CPE-bornita (curva tracejada) foi registrado partindo-se de OCP (0,25 V) com início da varredura de potencial no sentido positivo. O pico de oxidação observado já foi mencionado anteriormente e foi atribuído à oxidação preferencial da bornita a covelita.

O voltamograma obtido para o CPE-covelita (curva contínua) foi registrado partindo-se de OCP (0,30 V) com início da varredura de potencial no sentido negativo. O exame do voltamograma obtido utilizando-se uma pasta confeccionada a partir do pó de covelita sintética (99,9% de pureza) mostra que os picos  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$ , já descritos no perfil voltamétrico da bornita, são correspondentes à redução da covelita em compostos de cobre e enxofre não estequiométricos.



**Figura 2:** Voltamogramas cíclicos obtidos a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  correspondentes aos eletrodos CPE-bornita (curva tracejada) e CPE-covelita (curva contínua).

Há também um pico de oxidação  $A_4$  ao redor de  $-0,50 \text{ V}$ , comum aos dois voltamogramas da **Figura 2**, provavelmente relacionado à oxidação dos compostos originados no processo de redução. Além disso, ficou evidente que os picos de redução,  $C_4$  e  $C_5$ , do voltamograma correspondente ao CPE-bornita, observados entre  $-0,50$  e  $-1,0 \text{ V}$ , não são dependentes da formação da covelita, porém, o fato de o pico  $C_4$

aparecer também na redução da covelita sugere que pode estar relacionado à redução de alguma espécie de polissulfeto ou sulfeto não estequiométrico, ou mesmo redução da calcocita. Esse resultado também sugere que esse pico não deveria estar relacionado com a redução de espécies de ferro, uma vez que na covelita não há esse elemento.

Seqüencialmente, foi estudado o comportamento eletroquímico da bornita frente a pausas durante a varredura e também mediante à aplicação de diferentes potenciais de inversão da varredura.

Como estudo complementar foram feitos voltamogramas utilizando-se outros eletrodos (CPEs), nos quais a bornita foi substituída por covelita, cobre ou enxofre. Os resultados desse estudo permitiram relacionar picos encontrados nos voltamogramas da bornita com processos de óxido-redução que ocorrem nos metais puros.

Os estudos de voltametria cíclica dos CPEs modificados com bornita, covelita, cobre ou enxofre e os experimentos com variação dos potenciais de inversão da varredura de potencial permitiram estabelecer a interdependência entre os vários picos de corrente. A comparação dos resultados obtidos para os vários eletrodos possibilitou a atribuição de quase todos os picos do voltamograma cíclico da bornita.

A bornita se oxida a covelita e a compostos oxidados de ferro, podendo ocorrer a oxidação do sulfeto a enxofre em potenciais maiores do que +1,2 V. A covelita se reduz em uma série de etapas passando por vários estágios intermediários de sulfetos não estequiométricos até se reduzir a cobre metálico em potenciais ao redor de -1,0 V. Essas espécies intermediárias também podem se oxidar gerando picos de corrente na varredura no sentido de potenciais positivos.

Os resultados obtidos são úteis para o entendimento dos processos de óxido-redução envolvendo sulfetos minerais e especialmente a bornita.

## **REFERÊNCIAS**

EVANS, D.H.; O'CONNEL, R.A.P.; KELLY, M.J. Cyclic Voltammetry 1983.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison CO<sub>2</sub>-fixation and iron oxidation as measures of growth. Arch. Microbiol, v. 88, p. 285-298, 1973.

**Araraquara, 05 de outubro de 2006.**

**Prof. Dr. Oswaldo Garcia Júnior**  
**Orientador**

**Fabiana Antonia Arena**  
**(bolsista PIBIC\_CNPq)**