

Mecanismo de oxidação da pirita na presença de oxigênio e água

Egon C. Santos* (PG), Hélio A. Duarte (PQ). *egoncs@gmail.com

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Palavras Chave: Sulfetos minerais, Pirita, Drenagem Ácida de Mina, DFT, NEB

Introdução

A química dos sulfetos, e em particular a química da pirita (FeS_2), é de grande importância do ponto de vista ambiental, pois ela é a componente principal dos resíduos gerados nos processos de mina causadores do fenômeno de Drenagem Ácida de Mina (DAM).¹ Os mecanismos de oxidação e a sua subsequente dissolução resulta na formação das espécies H^+ , SO_4^{2-} e Fe^{2+} , aumentando a acidez do meio. Esse aumento na acidez precisa ser constantemente monitorado e controlado com o objetivo de diminuir os impactos ambientais gerados nas operações de mina.

Na maioria dos casos, os mecanismos químicos de oxidação das superfícies são difíceis de caracterizar usando as técnicas experimentais disponíveis para análise. Nesse sentido, cálculos teóricos podem auxiliar as análises espectroscópicas e melhorar o entendimento, ao nível molecular, do comportamento dessas superfícies em diferentes meios. Por isso, o objetivo deste trabalho é contribuir para o entendimento microscópico da oxidação da pirita através da teoria do funcional de densidade (DFT).

Resultados e Discussão

Todos os cálculos foram feitos utilizando a metodologia DFT/PBE/Ondas-Planas. Modelos teóricos de superfície foram propostos para simular a superfície de clivagem (100) da pirita. Vários estudos mostram que a pirita apresenta clivagem preferencial ao longo dos planos cristalinos {100},¹ e por isso as outras superfícies não foram avaliadas.

Inicialmente foi feito a adsorção da molécula de água e da molécula de oxigênio sobre a superfície da pirita para identificar a reatividade da superfície da pirita em relação às espécies envolvidas no processo da DAM. A água adsorve covalentemente sobre a superfície. A energia de adsorção encontrada foi de $-14,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, um valor próximo ao valor experimental ($-10 \text{ kcal mol}^{-1}$).² O oxigênio, por sua vez, adsorve dissociativamente sobre a superfície, ver item (a) da Figura 1. Nessa adsorção ocorre a quebra da ligação O-O da molécula de oxigênio com a formação de dois grupos oxo (O^{2-}) sobre a superfície. O estado de oxidação do ferro da pirita será Fe(IV). A energia de adsorção encontrada foi de $-40,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, um valor de adsorção aproximadamente três vezes menor que a adsorção da água sobre a superfície.

Partindo dos resultados obtidos para as adsorções, as etapas iniciais do mecanismo de oxidação da pirita foram propostas, Figura 1. Inicialmente o oxigênio adsorve-se dissociativamente sobre a

superfície. Em seguida uma molécula de água adsorve-se fazendo ligações de hidrogênio com os dois grupos oxo ao mesmo tempo. Essa etapa apresentou uma estabilidade de $-7,74 \text{ kcal mol}^{-1}$ devido duas ligações de hidrogênio formadas. Na segunda etapa mostrada, ocorre a transferência de dois átomos hidrogênio (H^+) vindos da molécula de água para os grupos oxo sobre a superfície, assim, dois grupos hidroxila (OH^-) ligados aos sítios de ferro e uma ligação $\text{S}=\text{O}$ são formadas. Esse mecanismo foi proposto, pois o ferro na superfície, por ter $\text{NO}_x +4$, com a formação do grupo oxo ele pode-se interconverter-se para Fe(III), ocorrendo um processo redox. A maioria dos estudos com que analisam a oxidação da pirita indicam que ocorrem várias reações eletroquímicas sobre a superfície da pirita,¹ e por isso acreditamos que essa rota de mecanismo seja viável para representar o processo de oxidação da pirita. A energia de ativação encontrada para esta última reação foi determinada pelo método NEB³ em $20,1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

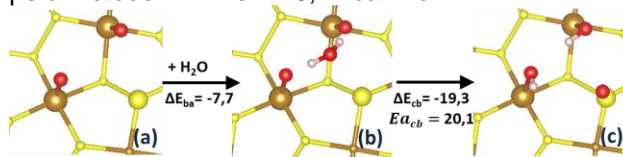


Figura 1. Fragmento da superfície (100) da pirita mostrando as etapas iniciais do mecanismo de oxidação com a formação da primeira ligação $\text{S}=\text{O}$. Esferas marrons representam os átomos de ferro, amarelas os enxofres, vermelhas os oxigênios, e brancas os hidrogênios.

Conclusões

Através da adsorção da água foi possível validar o método utilizado no trabalho. As etapas iniciais do mecanismo de oxidação foram propostas com a formação da primeira ligação $\text{S}=\text{O}$. Um mecanismo redox foi observado, o que está de acordo com os resultados experimentais observados.

Agradecimentos

Agradeço aos órgãos de fomento: CAPES, CNPq, Fapemig e INCT-Acqua.

¹ Murphy, R. e Strongin, D. *Surf. Sci. Rep.* **64**, 2009, 1.

² Guevremont, J. M.; Bebie, J.; Elsetinow, A. R.; Strongin, D. R. e Schoonen, M. A. A. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1998, 3743.

³ Henkelman, G. e Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **113**, 2000, 9978.